



Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars : Simulation en laboratoire de processus d'évolution de molécules organiques à la surface de Mars

Poch Olivier

► To cite this version:

Poch Olivier. Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars : Simulation en laboratoire de processus d'évolution de molécules organiques à la surface de Mars. Planétologie. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2013. Français. NNT : . tel-01018046

HAL Id: tel-01018046

<https://theses.hal.science/tel-01018046>

Submitted on 3 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'UNIVERSITE PARIS DIDEROT (Paris 7)

Spécialité : Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

Ecole doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France

Présentée par

Olivier POCH

**Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars :
Simulation en laboratoire des processus d'évolution de
molécules organiques à la surface de Mars**

Thèse soutenue publiquement le 30 septembre 2013,

devant le jury composé de :

Philippe LANG	Directeur de Recherche	Président
Violaine SAUTTER	Directeur de Recherche	Rapporteuse
Isabelle COUTURIER-TAMBURELLI	Maître de Conférences	Rapporteuse
Harald STEININGER	Ph.D, Max Planck Institute	Examineur
Patrice COLL	Professeur	Directeur de thèse
Cyril SZOPA	Professeur	Co-directeur de thèse

“Why Martians? (...) Because Mars seems at first glance very Earth-like. (...) Mars has become a kind of mythic arena onto which we’ve projected our earthly hopes and fears. The most tantalizing myths about Mars have proved wrong. So few people have swung to the opposite extreme, concluding that the planet is of little interest: they’ve begun to sing blues for the red planet. But the real Mars is a world of wonders. Its future prospects are far more intriguing than our past apprehensions about it. In our time, we have sifted the sands of Mars, established a presence there, and fulfilled a century of dreams.”

Carl Sagan

Cosmos, Episode n°5, "Blues for a Red Planet", 1980

Remerciements

Depuis de nombreuses années, l'exploration de la planète Mars ne cesse d'éveiller ma curiosité au quotidien. Y-a-t-il eu de la vie sur Mars ? En trouvera-t-on un jour des indices ? Passionné par ces questions, je me lance en 2001 dans la création d'un site Internet, baptisé Orbit-Mars, afin de suivre l'actualité de l'exploration de Mars et de partager cette passion avec les internautes. Depuis, cette passion ne m'a pas quitté et aujourd'hui, 12 ans après, je mets la dernière touche à mon manuscrit de thèse en écrivant cette page de remerciements !

Je souhaite donc tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Patrice Coll et Cyril Szopa, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur le sujet de thèse de mes rêves, alliant la chimie à l'étude de Mars. Bien que très impliqués dans la préparation puis les opérations de la mission du robot Curiosity, vous m'avez constamment encouragé et appris à valoriser mes résultats. Je n'oublierai pas vos séances de *coaching* avant les oraux qui m'ont été très formatrices. Enfin, merci d'avoir accepté la lourde charge d'encadrer cet être si étrange que je suis : *un dacquois non-rugbyman* !

D'autre part, j'adresse mes remerciements aux membres de mon jury de thèse : Philippe Lang, qui a accepté de présider ce jury, Isabelle Couturier-Tamburelli et Violaine Sautter qui ont accepté d'en être les rapportrices, et que je remercie pour leur lecture en profondeur de mon manuscrit pendant l'été, leurs conseils et leurs encouragements. Je remercie également Harald Steininger, examinateur de ma thèse, pour avoir fait le déplacement depuis Göttingen pour siéger dans le jury.

Je tiens aussi à remercier Karine Desboeufs et Arnaud Buch pour leurs regards extérieurs et leurs conseils avisés lors des réunions annuelles de mon comité de thèse.

Je remercie l'ensemble des collègues du LISA pour leur aide, et pour les bons moments passés en leur compagnie. Un grand merci à Nicolas Fray que j'ai souvent sollicité et qui a toujours pris le temps de répondre à mes questions dans la bonne humeur, et auprès de qui j'ai beaucoup appris. Je remercie aussi Hervé Cottin, Yves Bénilan, Fabien Stalport, Antoine Jolly pour leurs conseils, et en particulier merci à Marie-Claire qui de plus a quotidiennement veillé à ce que je ne reste pas tout seul à manipuler au labo tard le soir ! Merci aussi à François Raulin pour m'avoir encouragé et soutenu du M2 jusqu'à la fin de ma thèse, et ce malgré mon lâche abandon des tholins de Titan au profit des sables martiens en 2010 ! Je tiens aussi à remercier Robert Sternberg pour m'avoir accueilli dans son bureau lors de ma dernière année de thèse, moment ô combien critique

dans la vie d'un thésard ! Merci pour les discussions passionnées et passionnantes que nous avons eues, merci pour tes conseils et tes encouragements énergiques qui m'ont souvent aidé et poussé à agir.

Je remercie également mes compagnons de labo qui ont apporté leurs sourires et leur chaleur humaine à ces salles de manipes austères et bruyantes ! Merci à Murielle Jérôme et à Mégane Cloix, merci également à Sofiane Kaci, dont j'ai eu le plaisir d'encadrer le stage de L3. Mes remerciements vont aussi à Noël Grand et Jean-Jacques Correia pour leur aide technique. Je remercie également Marc David pour les nombreuses fois où il m'a rendu service.

J'adresse aussi mes remerciements aux collègues du Laboratoire de Réactivité de Surface de Paris 6, Jean-François Lambert, Maguy Jaber et Thomas Georgelin qui ont accepté avec enthousiasme de collaborer à mon travail de thèse. Merci pour les échanges enrichissants que j'ai pu avoir avec vous, et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail. Pour leur aide précieuse hors du LISA, je souhaite également dire merci à Sophie Nowak et Samuel Teinturier. Je veux aussi remercier ici Thomas Appéré avec qui je partage depuis plusieurs années déjà ma passion pour Mars au travers d'Orbit-Mars, et qui m'a régulièrement soutenu lors de ma thèse.

Enfin, je remercie mes collègues thésards du LISA pour les bons moments passés en leur compagnie, à Créteil ou lors des conférences ! Merci entre autres à Audrey, Léna, Jamila, Cyrielle, Nicolas, Lola, Caro, Pascaline, Kafila, Coralie, Vincent et Fernando.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents qui m'ont soutenu au cours de ces trois années, et poussé vers l'avant, en particulier lors de mes moments de doute ou de découragement. J'adresse un immense merci à Isa qui a toujours été là pour m'encourager et qui a été la première à relire intégralement ce manuscrit ! Enfin, je remercie Justine pour m'avoir supporté durant les moments difficiles de cette thèse, et m'avoir permis, malgré ma passion pour Mars, de redescendre sur Terre au quotidien pour y vivre de très beaux moments.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE 1 : DE LA QUESTION DE L'ORIGINE DE LA VIE À L'ÉTUDE DE MARS	6
---	----------

1.1. L'émergence de la vie et la question de sa distribution dans l'univers6

1.1.1. Définir la vie	6
1.1.2. Les conditions nécessaires à l'émergence de la vie	7
1.1.3. Les conditions de la Terre primitive et l'émergence de la vie.....	10
1.1.4. L'émergence de la vie : un phénomène rapide, commun dans l'univers ?	14

1.2. Recherche de traces de vie ou d'indices d'habitabilité hors de la Terre

15

1.3. Mars, une cible privilégiée, pourquoi ?

17

1.3.1. Mars aujourd'hui.....	17
1.3.2. L'environnement primitif de Mars propice à la vie ?	19
1.3.3. L'émergence potentielle de la vie sur Mars et ses implications	26
1.3.4. Explorer Mars à la recherche d'indices de vie ou d'habitabilité.....	27

1.4. Présentation de la problématique de ce travail

29

CHAPITRE 2 : DE L'ÉVOLUTION DE LA MATIÈRE CARBONÉE SUR MARS AU COURS DE SON HISTOIRE À SA RECHERCHE AUJOURD'HUI : VARIATION DE SES RÉSERVOIRS, SOURCES ET PUIITS35

2.1. Chronologie de l'histoire de Mars 35

2.2. La matière organique à travers l'histoire de Mars : aperçu des sources, des puits et des réservoirs de matière carbonée (de -4,55 Ga à aujourd'hui) 36

2.2.1. L'histoire de Mars via sa géologie et sa minéralogie..... 36

2.2.2. Quelles sont les implications de cette histoire géologique pour la matière organique sur Mars ? 45

2.3. Molécules organiques potentiellement apportées ou produites à la surface de Mars 50

2.3.1. Origine exogène 50

2.3.2. Production atmosphérique..... 59

2.3.3. Synthèses hydrothermales 62

2.3.4. Synthèses dans le magma..... 66

2.3.5. Origine biologique 67

2.4. Processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars 71

2.4.1. Les particules énergétiques solaires et cosmiques 71

2.4.2. Le rayonnement ultraviolet 75

2.4.3. Les processus d'oxydation..... 82

2.5. La recherche de molécules organiques aujourd'hui sur Mars 90

2.5.1. Les réservoirs potentiels de molécules organiques : apports des sources et potentiels de préservation..... 90

2.5.2. Etat des lieux et perspectives de la recherche de molécules organiques dans le sol de Mars 94

CHAPITRE 3 : SIMULER ET CARACTÉRISER L'ÉVOLUTION DE MOLECULES ORGANIQUES DANS DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES REPRÉSENTATIVES DES CONDITIONS ACTUELLES DE MARS : OBJECTIFS, STRATÉGIE ET MOYENS DE L'ÉTUDE.....101

3.1. Objectif scientifique, résultats attendus et stratégie expérimentale 101

3.1.1. Objectif scientifique et résultats attendus 101

3.1.2. Stratégie expérimentale 103

3.2. Choix des cibles étudiées..... 103

3.2.1. Les molécules organiques cibles 103

3.2.2. Cible minérale : la nontronite..... 110

3.3. Le dispositif expérimental MOMIE 111

3.3.1. Bref historique du développement du dispositif de simulation MOMIE 111

3.3.2. Paramètres simulés et comparaison avec la littérature..... 114

3.3.3. Description du dispositif de simulation MOMIE..... 116

3.3.4. Les échantillons étudiés 118

3.3.5. Caractérisation et suivi du flux UV 119

3.4. Préparation et analyse des échantillons avant, pendant et après la simulation 133

3.4.1. Déroulement d'une expérience « type »..... 133

3.4.2. Préparation des échantillons..... 133

3.4.3. Détermination de l'épaisseur des échantillons 139

3.4.4. Mesure de l'absorption UV des échantillons avant et après simulation 145

3.4.5. Analyses in situ pendant la simulation 146

3.4.6. Analyse de la phase solide par chromatographie à phase gazeuse couplée à la
spectrométrie de masse 150

CHAPITRE 4 : EVOLUTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES SOUMISES AU RAYONNEMENT UV ET AUX PROCESSUS D'OXYDATION SIMULÉS DE LA SURFACE DE MARS.....155

4.1. Evolution de molécules organiques pures soumises au rayonnement UV seul en conditions de température et de pression martiennes..... 155

4.1.1. Glycine	155
4.1.2. Urée	167
4.1.3. Trianhydride d'acide mellitique.....	177
4.1.4. Chrysène.....	185
4.1.5. Adénine	190
4.1.6. Bilan : implications pour les molécules directement exposées au rayonnement UV atteignant la surface de Mars.....	203

4.2. Evolution de molécules organiques en présence de nontronite en conditions de rayonnement UV, de température et de pression martiennes214

4.2.1. Caractérisation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite	214
4.2.2. Glycine	217
4.2.3. Urée	221
4.2.4. Adénine	224
4.2.5. Bilan : impact de la nontronite sur les processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars	228

CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES233

5.1. Evolution des molécules organiques sous l'effet du rayonnement UV sur Mars 235

5.1.1. Evolution qualitative : fragmentation et/ou polymérisation des molécules organiques, vers la formation de produits photo-stables ? 235

5.1.2. Stabilité relative des structures conjuguées et détermination de nouvelles valeurs de rendement quantique de photodissociation..... 237

5.2. Influence de la nontronite sur l'évolution des molécules organiques sous irradiation UV sur Mars 238

5.3. Guider et interpréter la recherche *in situ* de molécules organiques à la surface de Mars 239

ANNEXES

ANNEXE A : Précision concernant la mesure du flux UV	243
ANNEXE B : Prise en compte de la variabilité du flux de la lampe UV	245
ANNEXE C : Reproduire le spectre UV atteignant la surface de Mars au laboratoire et en orbite basse	250
ANNEXE D : Mesures de l'épaisseur des échantillons	254
ANNEXE E : Diffractogrammes des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite	260
ANNEXE F : Traitement des spectres infrarouges	265
ANNEXE G : Cinétique de photolyse d'un dépôt solide de molécules organiques	269
ANNEXE H : Résultats de l'analyse des résidus solides par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)	280
ANNEXE I : Perspectives pour la simulation des processus d'oxydation à la surface et sous-surface de Mars	288
ANNEXE J : Publications et communications liées à ces travaux	292
ANNEXE K : Short English version.....	327

Bibliographie.....	366
---------------------------	------------

Introduction

Dans le ciel nocturne, la planète Mars apparaît comme un point rouge orangé. Sa couleur sang a inspiré les Grecs puis les Romains qui l'ont baptisée Ares puis Mars en référence à leur dieu de la guerre. En relevant la position de cet astre rouge sur la voûte étoilée au fil des mois, nos Anciens ont constaté que la planète semble ralentir sa course avant de repartir en arrière puis reprendre sa trajectoire initiale, formant une boucle dans le ciel... Décidément, en plus de sa couleur guerrière, Mars semblait vraiment être un astre tourmenté !

Cette course étrange de la planète rouge dans le ciel, aussi appelée "mouvement rétrograde", a constitué un véritable casse-tête pour les savants qui ont tenté d'expliquer le mouvement des planètes et la place de la Terre dans l'univers. Les planètes tournent-elles autour de la Terre ou autour du Soleil ? Comment décrivent-elles leurs orbites ? Ainsi, l'intrigante Mars était au cœur des calculs de Claude Ptolémée (II^{ème} siècle après J.C.), de Nicolas Copernic (XVI^{ème} siècle) puis de Johannes Kepler (XVII^{ème} siècle), ces deux derniers démontrant finalement que la Terre n'est pas le centre de l'Univers, mais qu'elle tourne, comme les autres planètes, autour du Soleil. C'est grâce aux observations extrêmement précises de l'orbite excentrique de Mars effectuées par Tycho Brahé que Johannes Kepler comprend le mouvement elliptique des planètes autour du Soleil et énonce en 1609 les lois qui le régissent. Ce dernier écrira dans son ouvrage *Astronomia Nova*¹ que *"pour pouvoir en arriver à la connaissance des arcanes de l'astronomie, il était absolument nécessaire de prendre pour base le mouvement de Mars ; autrement ceux-ci nous seraient restés éternellement cachés"*.

Plus tard, grâce à la lunette astronomique puis aux télescopes, Mars n'apparaissait plus comme un point dans le ciel, mais comme un nouveau monde dont on découvrait les détails de la surface. En 1666 et 1672, les savants Jean-Dominique Cassini et Christian Huygens sont les premiers à les observer, et là, stupeur : la planète rouge apparaît comme la seule planète dotée, comme la Terre, de calottes polaires blanches. Sont-elles constituées de glace d'eau ? Si Mars possède des calottes de glace d'eau comme la Terre, alors sans doute a-t-elle de l'eau liquide à sa surface, et peut-être héberge-t-elle des formes de vie ? En 1877, l'astronome Giovanni Schiaparelli déclare observer à la surface de Mars de longues et fines lignes droites qu'il nomme *canali* (chenaux, ou canaux en français). À la même époque, on creuse sur Terre les grands canaux de Suez et de

¹ Johannes Kepler, *Astronomia Nova*, chapitre 7, in *Johannes Kepler Gesammelte Werke*, vol. 3, p. 108. Notons que le livre *Astronomia Nova* (l'Astronomie Nouvelle) comporte entre autres sous-titres *"De motibus stellae Martis"* (Du mouvement de Mars).

Panama: les canaux martiens sont-ils eux aussi l'œuvre d'êtres intelligents ? Ainsi se développe le mythe d'une planète rouge habitée de martiens avec qui l'on pourrait peut-être communiquer... Mais les sondes envoyées vers Mars depuis le début de l'ère spatiale ont montré que la planète est dépourvue de canaux artificiels, c'est un désert froid et aride à l'atmosphère ténue, bien peu hospitalier pour les petits hommes verts qu'on pensait un temps y trouver !

Néanmoins, depuis 1971, les photographies de lits de rivières asséchées, de dépôts sédimentaires et la détection récente de minéraux formés en présence d'eau liquide semblent indiquer que les conditions sur Mars et sur la Terre primitives ont été semblables. Sur Terre les conditions et les ingrédients présents ont mené à l'émergence de la vie, en a-t-il été de même sur Mars ? Cette question est au cœur de l'exploration contemporaine de la planète rouge. Depuis ces temps immémoriaux, les deux planètes ont bien changé, mais contrairement à la Terre, de nombreux terrains très anciens restent encore aujourd'hui accessibles sur la planète rouge, et ils recèlent peut-être les indices de l'apparition d'une vie sur une autre planète que la Terre. Si la vie est apparue sur Mars, si on en trouve des preuves, alors cela voudrait dire qu'il suffit que les bons ingrédients et les bonnes conditions soient réunis juste après la formation d'une planète pour que la vie s'y développe. La vie est-elle un phénomène rare ou banal dans l'univers ? Sommes-nous seuls ? C'est notamment pour tenter de répondre à cette question fondamentale que l'on explore aujourd'hui la planète Mars à la recherche d'indices d'habitabilité ou de traces de vie.

Un des objectifs de cette exploration en cours est d'établir un bilan des molécules carbonées, ou molécules organiques, présentes à la surface de Mars. En effet, ces molécules sont des ingrédients de base nécessaires à l'émergence de la vie et peuvent aussi constituer des preuves de sa présence passée ou présente. Or, à l'heure actuelle aucune molécule organique n'a pu être détectée avec certitude dans l'environnement martien, peut-être en raison de conditions physico-chimiques particulières. Mon travail de thèse a consisté à mieux comprendre l'évolution des molécules organiques dans les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars, afin de guider et d'interpréter les analyses menées *in situ*.

Le premier chapitre de cette thèse évoque les raisons pour lesquelles l'étude de Mars constitue un enjeu majeur pour la compréhension des origines de la vie et de sa répartition dans l'univers, en particulier via la recherche de molécules organiques à sa surface.

Le deuxième chapitre présente les connaissances actuelles de l'histoire géologique de Mars et dresse un bilan des sources, des puits et des réservoirs potentiels de molécules organiques dans l'environnement martien. Quelles molécules ont pu être produites ou apportées en abondance sur Mars ? Dans quels environnements minéraux ont-elles pu être

concentrées et préservées ? Quels processus contrôlent l'évolution chimique de ces molécules à la surface de Mars aujourd'hui ?

Le troisième chapitre décrit le travail expérimental mis en place au cours de cette thèse pour simuler et analyser l'évolution de molécules organiques cibles en phase pure ou en présence d'une argile sous l'effet du rayonnement ultraviolet martien, à température et pression simulées de la surface de Mars.

Le quatrième chapitre présente les résultats à la fois qualitatifs et quantitatifs obtenus suite à ces simulations expérimentales. Comment et à quelles échelles de temps les molécules évoluent-elles sous l'impact du rayonnement UV direct ? Quel est l'effet de l'argile et des éventuels processus d'oxydations qu'elle peut induire ? Les implications de ces résultats pour la recherche de molécules organiques à la surface de Mars sont discutées.

Enfin, le cinquième chapitre présente un bilan du travail réalisé lors de cette thèse et sa mise en perspective dans le cadre de la recherche de molécules organiques par les missions futures d'exploration *in situ*, et notamment par la mission Mars Science Laboratory et le robot Curiosity qui explore actuellement le cratère Gale.

Chapitre 1

De la question de l'origine de la vie à l'étude de Mars

À notre connaissance, la Terre constitue le seul exemple de planète habitée. Mais si la vie est apparue et s'est développée sur Terre, ce phénomène a-t-il pu se produire ailleurs dans l'univers ? Quelles sont les conditions, environnementales, physico-chimiques et temporelles nécessaires à l'émergence de la vie et à son développement ? La planète Mars constitue une cible privilégiée susceptible d'apporter des éléments de réponse à cette question fondamentale. Ainsi, l'un des principaux objectifs scientifiques de l'étude de Mars est de déterminer si cette planète a réuni les conditions propices à l'apparition de la vie et, si oui, de chercher des traces de sa présence passée, voire actuelle.

CHAPITRE 1 : DE LA QUESTION DE L'ORIGINE DE LA VIE À L'ÉTUDE DE MARS.....6

1.1. L'émergence de la vie et la question de sa distribution dans l'univers6

1.1.1. Définir la vie	6
1.1.2. Les conditions nécessaires à l'émergence de la vie	7
1.1.2.1. Les molécules organiques.....	7
1.1.2.2. L'eau liquide	8
1.1.2.3. Les sources d'énergie.....	9
1.1.2.4. La question de l'émergence de la vie.....	10
1.1.3. Les conditions de la Terre primitive et l'émergence de la vie.....	10
1.1.4. L'émergence de la vie : un phénomène rapide, commun dans l'univers ?	14

1.2. Recherche de traces de vie ou d'indices d'habitabilité hors de la Terre 15

1.3. Mars, une cible privilégiée, pourquoi ? 17

1.3.1. Mars aujourd'hui	17
1.3.1.1. Un objet proche, accessible à l'exploration	17
1.3.1.2. Caractéristiques actuelles de la surface de Mars	17
1.3.2. L'environnement primitif de Mars propice à la vie ?	19
1.3.2.1. La formation de Mars	19
1.3.2.2. La conservation de terrains très anciens à la surface de Mars	20
1.3.2.3. L'eau liquide sur la planète Mars primitive	22
1.3.2.4. Des sources d'énergie sur la planète Mars primitive	24
1.3.2.5. Des conditions propices limitées dans le temps ?	25
1.3.3. L'émergence potentielle de la vie sur Mars et ses implications	26
1.3.4. Explorer Mars à la recherche d'indices de vie ou d'habitabilité.....	27

1.4. Présentation de la problématique de ce travail 29

Chapitre 1 : De la question de l'origine de la vie à l'étude de Mars

1.1. L'émergence de la vie et la question de sa distribution dans l'univers

1.1.1. Définir la vie

Un préalable sans doute incontournable à l'étude de l'émergence de la vie et de sa distribution dans l'univers est de définir ce qu'est la vie. Mais définir la vie n'est pas une tâche aisée car de multiples définitions peuvent être avancées, mettant l'accent soit sur ses propriétés thermodynamiques, chimiques, son métabolisme ou sa capacité d'évolution (Bruylants *et al.*, 2010; Jortner, 2006). Une définition trop abstraite n'est que de peu d'utilité pour guider la recherche de son origine ou de sa distribution (et peut dans certains cas s'appliquer aussi bien au feu ou à certains minéraux...), tandis qu'une définition trop descriptive tend à réduire le champ des possibles en se focalisant sur l'exemple de la vie terrestre.

Néanmoins, nous considérerons dans la suite qu'un système vivant doit posséder :

- Une **compartimentation**, pour concentrer et isoler les éléments le constituant de l'extérieur tout en permettant des échanges (membrane) par lesquels le système tire son **énergie via des gradients** présents dans l'environnement,
- La présence de **macromolécules** assurant à la fois le maintien **hors de l'équilibre thermodynamique** du système, le support d'une **information** et sa réplication (métabolisme),
- Le tout étant en interaction pour se **reproduire** par un processus donnant lieu à des erreurs (reproduction), donc permettant l'**évolution**.

Cette définition permet dès à présent d'identifier quelques conditions nécessaires pour qu'un environnement soit susceptible de voir émerger des systèmes vivants. Ces conditions sont la présence de molécules et d'un gradient d'énergie. Bien que des théories alternatives aient été proposées (molécules à bases de silicium, etc.), on considère que les molécules à squelette carboné (molécules organiques) et l'eau à l'état liquide, par leurs

propriétés physico-chimiques particulières (de structure, d'interactions), constituent des éléments essentiels à l'apparition de la vie.

1.1.2. Les conditions nécessaires à l'émergence de la vie

1.1.2.1. *Les molécules organiques*

Les molécules carbonées, ou molécules organiques, constituent les briques de base du vivant. L'association d'atomes de carbone permet en effet d'atteindre un haut degré de complexité et de flexibilité des structures moléculaires (Henning et Salama, 1998). D'autre part, le carbone est le quatrième atome le plus abondant dans l'univers (Trimble, 1997). L'atome de carbone est produit majoritairement lors de la fin de vie d'étoiles plus massives que le Soleil : au cœur de ces étoiles, la fusion de trois noyaux d'hélium 4 donne lieu à la formation de carbone 12 ($3 \times {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C}$, réaction triple α) (Trimble, 1997). La synthèse des atomes d'oxygène, puis d'azote etc., se produit lors de réactions de fusion ultérieures. L'éjection de matière stellaire, par exemple lors de l'explosion de l'étoile en supernova, contribue à alimenter le milieu interstellaire en atomes qui s'arrangeront alors en molécules (Ehrenfreund *et al.*, 2002). La synthèse des molécules à base de carbone dans le milieu interstellaire se produit notamment via l'irradiation de glaces (par exemple CO, CH₄, NH₃) à la surface de grains de poussières interstellaires (Kwok, 2009) et via les variations de température auxquelles elles sont soumises (Vinogradoff *et al.*, 2013). Plus de 75% des 160 molécules détectées jusqu'à aujourd'hui dans les nuages de gaz et de poussière interstellaires sont des molécules carbonées (Henning et Salama, 1998; Smith, 2011). C'est à partir de ces matériaux, eux même issus de la fin de vie d'étoiles, que se constituent les futurs systèmes stellaires (cf. Figure 1-1). Les disques protoplanétaires, puis les planétésimaux à partir desquels se forment les planètes sont donc déjà des matériaux contenant des molécules organiques. Dans le système solaire, les météorites, comètes et autres poussières interplanétaires (ou IDPs pour "Interplanetary Dust Particles") sont les vestiges de ces corps primordiaux qui ont formé les planètes. Leur analyse révèle la présence de nombreuses molécules organiques (Botta et Bada, 2002; Pizzarello *et al.*, 2006; Sephton, 2002) (cf. § 2.3.1). Leur chute à la surface des planètes (cf. Figure 1-1), peu après leur formation ou tout au long de leur histoire, peut donc constituer une source de matière organique extra-terrestre pour l'émergence de la vie.

D'autre part, ces molécules peuvent également être synthétisées sur les planètes elles-mêmes, dans leur atmosphère (si elles contiennent suffisamment de gaz réduits, H₂ ou CH₄ etc.) sous l'effet de diverses sources d'énergie (UV, décharges électriques, etc.) (Bernstein, 2006) (cf. § 2.3.2), en surface via l'interaction avec des minéraux et de l'eau

liquide (Cleaves *et al.*, 2012; Hazen et Sverjensky, 2010), ou bien en sous-surface en interaction avec les roches via des circulations hydrothermales (Konn *et al.*, 2009; McCollom et Seewald, 2007) (cf. § 2.3.3).

La Figure 1-1 illustre l'ubiquité des molécules organiques dans l'univers, de la synthèse du carbone lors de la fin de vie des étoiles à leur formation dans les nuages denses ainsi que sur les petits corps et surfaces planétaires.



Figure 1-1 : Schéma représentant les différents lieux dans l'univers pouvant conduire à la synthèse et à la complexification des molécules organiques, du milieu interstellaire à la surface des planètes (ici dans le cas d'une planète semblable à la Terre ou Mars primitives). Seuls les environnements trop oxydants, ou trop énergétiques ne sont pas favorables à la synthèse des molécules organiques. (crédits : NASA, ESA, STScI, EPA, S. Verdugo Martínez astrophoto-sv.com, J. Roberts rocketroberts.com, O. Poch, sur idée originale de J. Dworkin via Bernstein (2006) et Kwok (2011))

1.1.2.2. L'eau liquide

Dans la perspective de l'émergence de la vie, il apparaît essentiel que ces sources de molécules organiques soient associées à l'eau à l'état liquide. L'eau liquide possède en effet des propriétés uniques assurant la structuration et la réactivité des molécules organiques, en particulier des macromolécules (protéines, ADN, ARN) (Bartik *et al.*,

2011; Lynden-bell, 2010). La molécule d'eau est l'une des plus abondantes dans l'univers. Lors de la formation d'une planète, l'eau peut être apportée par dégazage des roches ayant accrété pour former la planète, et/ou par le flux météoritique ou cométaire (Martin *et al.*, 2006). Cependant, il est nécessaire que l'eau soit présente à l'état liquide pour permettre la complexification et l'organisation efficace des molécules organiques. Or, l'eau ne se trouve à l'état liquide que dans certaines conditions de température et de pression. Cela constitue une contrainte forte quant aux environnements planétaires susceptibles d'avoir connu l'apparition de la vie. Ce constat a conduit à la définition d'une zone, appelée zone habitable, qui définit la distance autour d'une étoile à laquelle doit se trouver une planète pour posséder de l'eau liquide en surface sous une atmosphère permettant des conditions de températures et de pression adaptées (Hart, 1979; Kasting *et al.*, 1993; Selsis *et al.*, 2007). Notons cependant que ce concept ne prend pas en compte les planètes pouvant abriter de l'eau à l'état liquide en sous-sol, ni les satellites de planètes géantes (Lammer *et al.*, 2009).

1.1.2.3. Les sources d'énergie

Enfin, la présence de sources d'énergie est nécessaire pour activer la chimie organique et jouer un rôle moteur dans l'émergence puis le développement des systèmes vivants. Cette énergie peut être apportée sous forme :

- de **chaleur** : la désintégration des éléments radioactifs à l'origine de la chaleur géothermique et donc du volcanisme (Martin *et al.*, 2008), ou les décharges électriques dans l'atmosphère (Miller, 1953),
- ou de **rayonnement** : le rayonnement de l'étoile, en particulier dans la gamme des rayonnements ultraviolets (Chyba et Sagan, 1992),
- ou de **gradients d'énergie** tels que des environnements permettant des réactions d'oxydoréduction, comme des roches contenant du fer réduit (Huber et Wächtershäuser, 1998; Menez *et al.*, 2012; Wächtershäuser, 1990).

Nous avons précédemment évoqué le rôle joué par plusieurs de ces sources d'énergie lors de la formation des molécules organiques de bases du vivant. Notons que la constante disponibilité de ces mêmes sources d'énergie est certainement requise pour la complexification de la chimie organique ayant mené aux premiers organismes vivants, puis à leur développement. Or les variations de rayonnement liées à l'étoile ou les variations de l'activité interne de la planète peuvent induire une variabilité temporelle de ces sources d'énergie.

1.1.2.4. La question de l'émergence de la vie

La question de l'émergence de la vie est donc de savoir comment, et dans quelles conditions, les premiers systèmes vivants se construisent-ils à partir de molécules carbonées, d'eau et d'énergie.

Depuis les années 1950, des travaux sont menés en laboratoire pour comprendre comment à partir des molécules organiques de bases, produites sur place ou apportées de l'extérieur, les ancêtres des polymères biologiques actuels (polypeptides, oligomères d'ARN ou d'ADN) ont été synthétisés, et par quels mécanismes ces molécules ont-elles constitué des systèmes autonomes, capables de maintenir leur organisation et de se répliquer (Pascal *et al.*, 2006) ? Dans cette chimie prébiotique, le rôle des minéraux a sans doute été déterminant pour concentrer, sélectionner et structurer les molécules organiques (Hazen et Sverjensky, 2010). Citons par exemple la capacité des argiles ou silices à former des polymères d'acides aminés (Lahav *et al.*, 1978) ou encore d'ARN (Ferris, 2002).

Parallèlement à cette démarche expérimentale, la compréhension de l'origine de la vie passe aussi par l'étude des conditions environnementales et temporelles qui ont permis l'émergence du vivant. Cette autre approche, complémentaire, consiste donc à rechercher sur Terre les traces de ces conditions primordiales. Un état des lieux de ces recherches est présenté dans la partie suivante.

1.1.3. Les conditions de la Terre primitive et l'émergence de la vie

Il y a environ 4,57 milliards d'années, la contraction d'un nuage dense de poussières interstellaires (cf. Figure 1-1) donne lieu à la formation du Soleil entouré d'un disque de poussières s'agrégeant en quelques millions d'années pour former des objets de plus en plus massifs et donner naissance aux planètes. Comme toutes les autres planètes du système solaire, la Terre se serait ainsi formée il y a environ 4,56 milliards d'années suite à l'accrétion de planétésimaux (Amelin *et al.*, 2002). Notons qu'il est peu probable que les molécules organiques contenues dans ces objets (cf. § 1.1.2.1) aient pu résister aux fortes températures régnant alors au moment de l'accrétion (Lammer *et al.*, 2009). D'autre part, à la fin de sa période d'accrétion, vers -4,53 milliards d'années, la Terre a connu un impact cataclysmique avec un objet de la taille de Mars qui a totalement refondu sa surface et conduit à la formation de la Lune (Canup et Asphaug, 2001; Kleine *et al.*, 2005). L'apport extérieur de molécules organiques n'a donc pu être efficace qu'après le refroidissement de la planète, tout comme la formation des premiers océans d'eau liquide, estimée vers -4,49 à -4,39 milliards d'années (Martin *et al.*, 2006). L'analyse des plus anciens matériaux terrestres, des cristaux de zircon (ZrSiO_4), atteste de la présence d'une

croûte continentale et de grandes étendues d'eau liquide il y a 4,35 milliards d'années et très probablement dès -4,40 milliards d'années (Peck *et al.*, 2001; Wilde *et al.*, 2001). Notons que seuls ces cristaux de zircon, d'une taille de moins de 250 μm , ont été conservés grâce à leur extrême dureté, mais les roches dans lesquelles ils ont cristallisé ont elles été totalement transformées depuis.

À partir de -4,40 milliards d'années, les conditions étaient donc probablement réunies à la surface de la Terre, et le bombardement météoritique suffisamment atténué, pour permettre l'émergence de la vie (Martin *et al.*, 2006; Valley *et al.*, 2002). Mais vers -3,9 milliards d'années le taux d'impacts a brusquement augmenté en raison d'une migration des planètes géantes Jupiter et Saturne, entrées en résonance. Les perturbations gravitationnelles induites par cette migration ont conduit à l'éjection dans le système solaire interne de nombreux objets provenant du système solaire externe ou de la ceinture d'astéroïdes (Gomes *et al.*, 2005). Cet événement cataclysmique, appelé le Grand Bombardement Tardif (LHB), a été limité dans le temps (entre 10 et 150 millions d'années) et n'aurait pas apporté d'objet suffisamment massif pour induire la fusion totale des surfaces continentales, ni évaporer totalement les océans terrestres (Zahnle et Sleep, 2006). Néanmoins, si la vie a pu apparaître sur Terre entre -4,4 et -3,9 milliards d'années, quel a été l'influence du Grand Bombardement Tardif sur son développement ? Il est probable que seuls les organismes occupant le fond des océans, ou les profondeurs de la croûte continentale aient survécu aux impacts (Abramov et Mojzsis, 2009). D'autre part, la fréquence des impacts n'a peut-être pas seulement eu un effet destructeur mais a pu constituer un apport d'énergie bénéfique à l'émergence de la vie, via la formation de systèmes hydrothermaux post-impacts (Martin *et al.*, 2008; Zahnle et Sleep, 2006). Enfin, notons que des données phylogénétiques (Lake, 1988) indiqueraient pour certains (Abramov et Mojzsis, 2009; Lammer *et al.*, 2009; Zahnle et Sleep, 2006) que toute la biosphère terrestre actuelle proviendrait d'organismes ancestraux apparentés aux thermophiles ou hyperthermophiles actuels, et adaptés aux conditions chaudes régnant à cette période de l'histoire de la Terre, mais cette hypothèse est controversée (Brinkmann *et al.*, 2007).

Cependant, la surface actuelle de la Terre ne possède pas, ou à de très rares exceptions près (Bowring et Williams, 1999), de roches datant de plus de -4,0 milliards d'années. Aucune preuve formelle de la présence de vie sur Terre avant -4,0 milliards d'années n'a donc pu être apportée. En revanche, des roches d'origine sédimentaire très anciennes, datant de -3,8 à -2,7 milliards d'années (Figure 1-2a), pourraient contenir des traces de vie datant de la fin du Grand Bombardement Tardif.

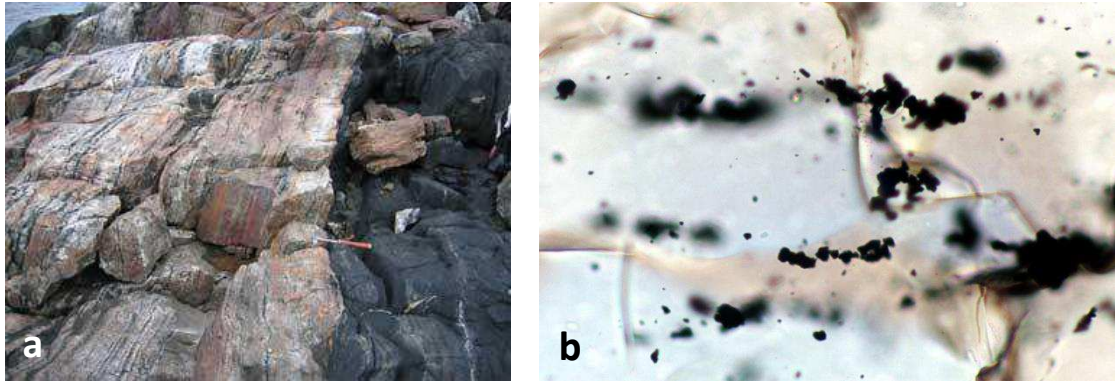


Figure 1-2 : (a) Affleurement rocheux datant de 3,8 milliards d'années sur l'île d'Akilia, au sud-ouest du Groenland. (b) Inclusions de graphite de quelques micromètres dans un chert d'Isua, dans la même région. L'origine biotique du carbone contenu dans ces roches est contestée. (crédits : Mark Van Zuilen)

Les plus anciennes traces de vie seraient datées de -3,83 milliards d'années (Mojzsis *et al.*, 1996). Il s'agit de particules de graphite enrichies en carbone 12, incluses dans des cristaux d'apatite (Figure 1-2b). Or, les molécules organiques constituant toutes les formes de vie actuelles sont enrichies en isotopes plus légers par rapport à la matière organique abiotique (elles contiennent une proportion plus grande de carbone 12 par rapport au carbone 13). Donc, selon les découvreurs, ces particules de graphite pourraient être les vestiges de molécules organiques constituant des organismes vivants ayant synthétisé, par biominéralisation, les cristaux d'apatite. Mais depuis 1996, plusieurs études ont montré que la roche dans laquelle ont été trouvées ces particules n'est probablement pas sédimentaire (Fedo et Whitehouse, 2002), mais magmatique. De plus, le graphite et l'apatite présents dans ces roches peuvent avoir été synthétisés par des processus non biologiques (Papineau *et al.*, 2010; Papineau *et al.*, 2011), et leur datation a aussi été remise en question, faisant remonter la formation des cristaux d'apatite à -1,75 milliards d'années (Whitehouse *et al.*, 2009). Quant aux potentiels plus vieux fossiles d'organismes terrestres, des filaments longs de quelques micromètres contenant de la matière organique altérée (kérogène), trouvés dans des roches datant de -3,5 milliards d'années (Schopf, 1993), leur origine biotique a été largement contestée (Brasier *et al.*, 2002). Plusieurs autres découvertes potentielles de traces de vie dans des roches anciennes datant de -3,5 milliards d'années ont subi des critiques similaires (Schopf *et al.*, 2007; Westall *et al.*, 2001). De manière générale, les indices trouvés sont morphologiques (stromatolithes, microfossiles, filaments), isotopiques (enrichissement en isotopes légers) ou moléculaires (présence de biomarqueurs). Mais pour chacun de ces indices, il est souvent difficile de garantir formellement leur origine biologique car ils peuvent être aussi dus à des processus abiotiques (déformations de la roche, hydrothermalisme etc.) ou à des traces de contamination par la biosphère terrestre plus récente (Lopez-Garcia *et al.*, 2006).

La tache est d'autant plus compliquée que les roches anciennes présentes à la surface de la Terre sont rares et fortement métamorphisées (cf. Figure 1-6a). Cela s'explique en grande partie par le recyclage de la croûte terrestre via les phénomènes de tectonique des plaques, liés à la convection dans le manteau terrestre. Ces phénomènes induisent un remodelage constant de la surface de la Terre et une modification des roches, soumises à des pressions et/ou à des températures élevées. Les phénomènes d'érosion, essentiellement causés par le cycle de l'eau, expliquent également la jeunesse de la surface de la Terre ainsi que la rareté et la difficile conservation des terrains anciens (Condie, 2011).

Au final, les plus anciennes traces avérées avec certitude et qui font consensus sont des stromatolithes fossiles, des roches calcaires formées par des colonies de bactéries photosynthétiques, datés de -2,7 milliards d'années (Brocks *et al.*, 1999). Il s'agit de systèmes vivants déjà avancés, qui ont forcément été précédés par d'autres mais dont les traces fossiles n'ont pas encore été formellement prouvées.

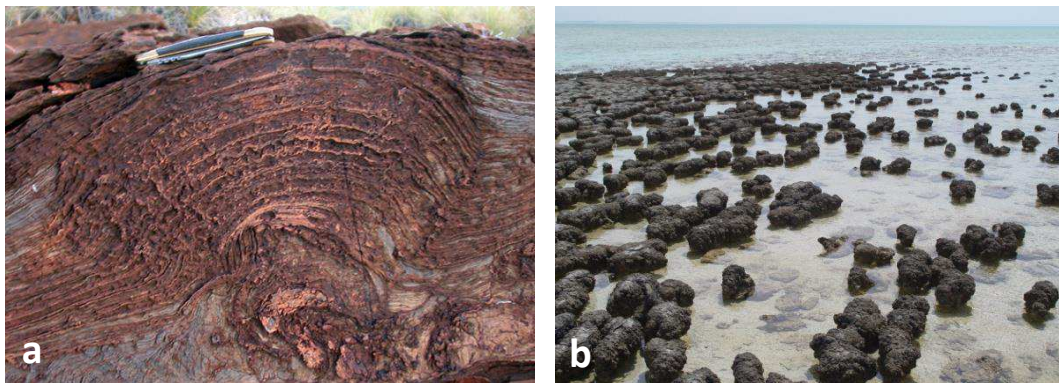


Figure 1-3 : (a) Stromatolithe fossile de la formation de Tumbiana située dans la province de Pilbara dans l'ouest de l'Australie et datant de 2,7 milliards d'années. Ces couches superposées ont été déposées par des colonies bactériennes photosynthétiques. Les stromatolithes de Tumbiana attestent de la présence d'une vie évoluée sur Terre il y a 2,7 milliards d'années. (b) Stromatolithes actuels dans la baie Shark en Australie. (crédits : Kevin Lepot/Paul Harrison)

En l'état actuel des connaissances, les conditions environnementales sur la Terre primitive étaient donc probablement favorables à l'apparition de la vie vers -4,4 milliards d'années, dès la fin de l'accrétion, marquée par l'impact ayant formé la Lune il y a -4,53 milliards d'années. Il est probable, mais non encore démontré, que la planète était habitée et que la vie a pu y prendre son essor dès la fin du bombardement tardif il y a 3,9-3,8 milliards d'années. S'il est impossible de fixer une date précise, ces données indiquent néanmoins que la vie s'est probablement développée en quelques centaines de millions d'années seulement (cf. Figure 1-3).

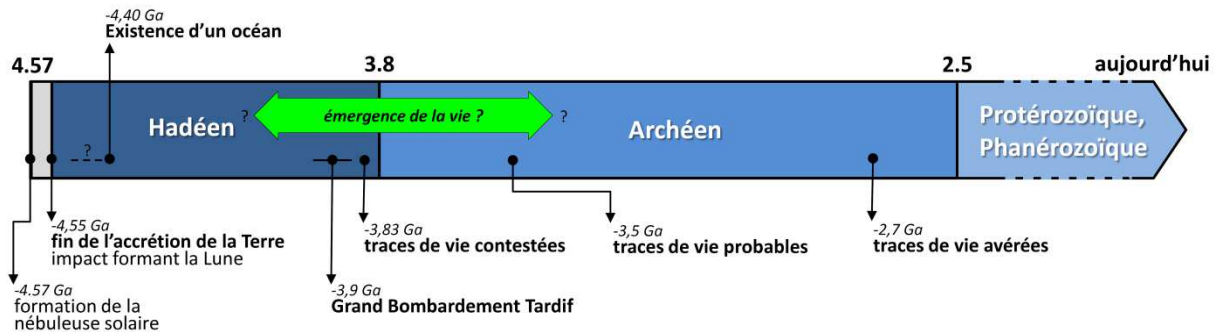


Figure 1-4 : Chronologie des principaux événements de la Terre primitive et de l'émergence de la vie d'après nos connaissances actuelles. L'émergence de la vie a pu se produire dès l'existence d'un océan (-4,40 Ga), mais les seules traces de vie qui font consensus datent de (-2,7 Ga).

1.1.4. L'émergence de la vie : un phénomène rapide, commun dans l'univers ?

Si le vivant n'a mis que quelques centaines de millions d'années pour apparaître et se développer sur Terre, cela signifie-t-il que l'apparition de la vie est un phénomène relativement rapide qui peut survenir dès que les conditions nécessaires sont réunies ? L'exploration d'autres environnements planétaires connaissant, ou ayant connu, ces conditions propices pourrait permettre de répondre à cette question. Si cette exploration débouche sur la découverte de traces de vie, alors cela pourrait signifier que cette dernière est probablement abondante dans l'univers, apparaissant dès que les conditions nécessaires sont réunies. D'autre part, la découverte d'une "seconde genèse" permettrait des comparaisons riches en enseignement sur les mécanismes d'émergence de la vie. À l'inverse, si aucune trace de vie n'est trouvée dans un environnement possédant, ou ayant possédé, toutes les conditions citées précédemment, cela pourrait indiquer que l'émergence de la vie résulte d'une association de conditions plus sélectives, et donc potentiellement rare dans l'univers.

1.2. Recherche de traces de vie ou d'indices d'habitabilité hors de la Terre

Nous avons vu que l'apparition de la vie sur une planète nécessiterait la présence simultanée de molécules organiques, d'eau liquide et de sources d'énergie. Sur quels objets autres que la Terre ces conditions ont-elles pu être réunies ?

Dans le système solaire, plusieurs planètes ou satellites réunissent ces trois conditions, ou les ont réunies dans le passé (Tableau 1-1). Par ailleurs, il est probable qu'il existe des exoplanètes réunissant ces critères autour d'autres étoiles que le Soleil (Lammer *et al.*, 2009; Williams *et al.*, 1997). Cependant, il faudra sans doute encore attendre l'amélioration des techniques de détection et de caractérisation des exoplanètes avant de pouvoir détecter formellement des exoplanètes habitables, voire habitées (Des Marais *et al.*, 2002). Les objets du système solaire possèdent l'avantage d'être plus directement accessibles, et donc analysables par un grand nombre de techniques permettant de caractériser leur potentiel d'habitabilité, voire même d'y détecter des traces de vie. Cette exploration a pu commencer dès le début de l'ère spatiale dans les années 1960. Les nombreuses missions scientifiques envoyées dans le système solaire ont révélé une grande diversité d'objets, bien qu'ayant tous une origine commune (cf. § 1.1.3). Malgré cette diversité, on retrouve sur certains de ces objets des indices plus ou moins directs de la présence d'eau liquide et d'énergie. À cela s'ajoutent les molécules organiques qui, étant donné leur omniprésence dans les matériaux primordiaux du système solaire (météorites etc.) et leurs multiples voies de synthèse (cf. § 1.1.2.1), ont de grande chance d'avoirensemencé tous les objets du système solaire.

Une classification des objets du système solaire présentant ou non des conditions propices au développement de la vie est présentée dans le Tableau 1-1.

La catégorie I correspond aux objets possédant actuellement de l'eau liquide, des sources d'énergie et des molécules organiques et où la vie est apparue. Jusqu'à preuve du contraire, seule la Terre rentre dans cette catégorie. La catégorie II correspond aux objets pour lesquels ces conditions ont existé, ou existent toujours mais en sous-surface. La planète Mars fait partie de cette catégorie : elle a probablement connu des conditions proches de celles de la Terre au début de son histoire et constitue une cible privilégiée, dont nous détaillerons l'intérêt au paragraphe suivant. On trouve également dans la même catégorie deux satellites de Jupiter : Europe et Ganymède qui possèdent des océans d'eau liquide sous une surface de glace. Dans le cas d'Europe, l'océan salé qu'il héberge sous une croûte de glace d'environ 100 km serait en contact direct avec le manteau silicaté du satellite (Schenk, 2010). Cela en fait une cible prometteuse car la présence d'échanges entre cet océan et les silicates, via des circulations hydrothermales, est plus que probable (Travis *et al.*, 2012).






<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Terre  </div> <div style="text-align: center;"> Mars  </div> <div style="text-align: center;"> Europe  </div> <div style="text-align: center;"> Titan  </div> <div style="text-align: center;"> Encelade  </div> </div>		
Catégorie	Conditions environnementales	Exemples
I	<i>eau liquide, sources d'énergies, molécules organiques</i>	Terre
II	<i>présence actuelle ou passée d'eau liquide, sources d'énergies, molécules organiques</i>	Mars , Europe, Ganymède
III	<i>sources d'énergie et molécules organiques, mais conditions extrêmes</i>	Titan, Encelade, Triton
IV	<i>conditions passées éventuellement favorables à la vie</i>	Vénus, (Io, Mercure ?)
V	<i>conditions défavorables à la vie</i>	Soleil, Lune, Jupiter, Saturne etc.

Tableau 1-1 : Classification des objets du système solaire présentant ou non des conditions propices au développement de la vie d'après Irwin et Schulze-Makuch (2001).

La catégorie III regroupe des objets pour lesquels l'émergence de la vie de type terrestre semble moins probable en raison des conditions (températures, sources d'énergie) probablement trop extrêmes (Titan, Encelade). Cependant, la présence de formes de vie "exotiques" n'est pas à exclure. Titan en particulier est le siège d'une intense activité de synthèse de molécules organiques dans son atmosphère d'azote-méthane, allant jusqu'à la production d'aérosols organiques (Raulin *et al.*, 2012). En 2010, lors de mon stage de Master 2, j'ai mené un travail expérimental afin d'étudier l'évolution chimique de ces aérosols lorsqu'ils se déposent à la surface ou en sous-surface de Titan, au contact d'eau mélangée à de l'ammoniac. Cette étude a permis de détecter et de quantifier la synthèse à basse température de molécules d'intérêt prébiotique (urée, acides aminés) à partir d'analogues d'aérosols de Titan (Poch *et al.*, 2012).

Dans la catégorie IV, on trouve les objets qui ont peut-être connu des conditions habitables juste après leur formation, mais qui ont évolué vers des conditions actuelles incompatibles avec la vie (Vénus etc.). Enfin, la catégorie V rassemble les objets sur lesquels les conditions extrêmes passées et présentes excluent d'emblée toute forme de vie telle que nous la connaissons.

Parce qu'ils possèdent -ou ont possédé- des conditions favorables à l'émergence de la vie, et qu'ils en abritent peut-être encore aujourd'hui des traces, les objets des catégories II et III sont des cibles privilégiées des programmes d'exploration des agences spatiales. La planète Mars est l'une des cibles les plus prometteuses.

1.3. Mars, une cible privilégiée, pourquoi ?

1.3.1. Mars aujourd'hui

1.3.1.1. Un objet proche, accessible à l'exploration

La planète Mars est la quatrième planète du système solaire, après Mercure, Vénus et la Terre, orbitant à une distance moyenne de 228 millions de kilomètres du Soleil, contre 150 millions pour la Terre. Au fil de leur révolution autour du Soleil, la Terre et Mars se rapprochent tous les 26 mois environ, aux moments nommés "opposition". Des missions d'exploration robotisées (orbiteurs et/ou atterrisseurs) peuvent donc être lancées vers Mars à moindre coût lors de ces rapprochements périodiques et atteindre Mars en quelques mois seulement. Depuis 1960, plus de 40 sondes ont été lancées vers la planète rouge afin de l'étudier et de nouvelles missions sont régulièrement programmées. Bien que le taux d'échec de ces missions soit important (52%), Mars reste, après la Lune, l'objet du système solaire le plus accessible et donc le plus exploré. Mais l'engouement pour la planète rouge vient également de son intérêt scientifique : formée en même temps que la Terre et ayant connu des conditions initiales similaires, comme nous le verrons au paragraphe suivant, Mars a eu un destin différent mais conserve la mémoire de son passé.

1.3.1.2. Caractéristiques actuelles de la surface de Mars

Ce destin divergent est probablement dû à sa petite taille (cf. Tableau 1-2). Presque deux fois plus petite que la Terre, sa masse représente environ un dixième de la masse de la Terre, elle possède donc moins d'énergie interne et se serait refroidie plus vite que notre

planète. Aujourd'hui, Mars possède une atmosphère ténue et un climat froid et aride. La pression atmosphérique moyenne à la surface est de 6,10 mbar, très proche du point triple de l'eau à 6,11 mbar, ce qui exclut l'existence d'eau liquide à la surface. D'autre part, la température moyenne en surface est de 215 K et l'activité semble dominée par l'action du vent, des poussières et des glaces d'eau et de dioxyde de carbone. Le Tableau 1-2 résume quelques unes des principales propriétés de la planète Mars actuelle, comparées à celles de la Terre.

	Terre	Mars
Rayon équatorial (km)	6378 (1 R_{Terre})	3397 (0,533 R_{Terre})
Masse ($\times 10^{23}$ kg)	59,74 (1 M_{Terre})	6,42 (0,107 M_{Terre})
Distance moyenne au Soleil ($\times 10^5$ km)	150 (1 U.A.)	228 (1,52 U.A.)
Excentricité	0,017	0,093
<i>Conditions à la surface :</i>		
Température moyenne (°C)	+15	-59
Pression moyenne (mbar)	1013	6,1

Tableau 1-2 : Caractéristiques comparées de la Terre et Mars (Taylor 2010) (crédits arrière-plan : ESA / OSIRIS Team MPS / UPD / LAM / IAA / RSSD / INTA / UPM / DASP / IDA)

La carte topographique, Figure 1-5 indique que la surface martienne possède de nombreux cratères d'impacts, des massifs volcaniques et des failles et rifts résultant d'une activité tectonique. La surface de Mars témoigne donc d'une activité géophysique intense, aujourd'hui éteinte, mais dont les traces ont été préservées. Le plus frappant est la dichotomie marquée entre l'hémisphère nord, constitué de plaines basses et lisses, peu cratérisées, et l'hémisphère sud constitué de hauts plateaux couverts de nombreux cratères. Ces hauts plateaux comportent des cratères de grand diamètre, rappelant la surface de la Lune. Ils datent donc d'une époque où le bombardement primordial était encore intense, il y a plus de 3,8 milliards d'années.

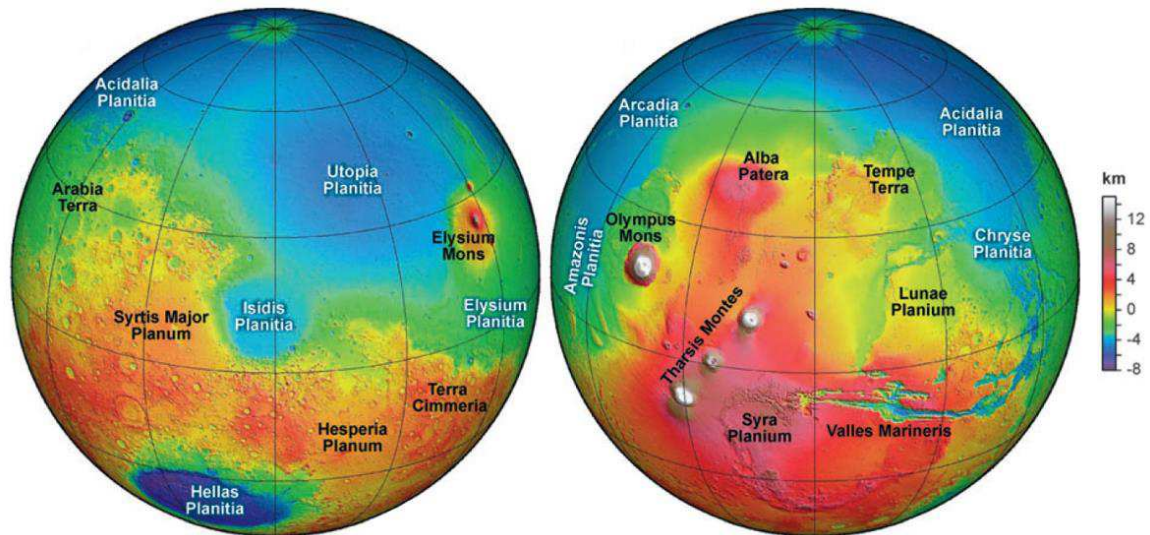


Figure 1-5 : Cartes topographiques de la planète Mars réalisées grâce aux données de l'altimètre MOLA (pour Mars Orbiter Laser Altimeter) de la sonde Mars Global Surveyor. La dichotomie entre les terrains de l'hémisphère nord, situés 5,5 kilomètres plus bas que les hauts plateaux de l'hémisphère sud, apparaît clairement. L'hémisphère sud est très cratérisé. On note la présence de grands bassins d'impacts (Hellas Planitia, Isidis Planitia) et de plusieurs régions volcaniques : Elysium (hémisphère de gauche), et le dôme de Tharsis (hémisphère de droite). (Smith *et al.*, 2001; Watters *et al.*, 2007)

1.3.2. L'environnement primitif de Mars propice à la vie ?

1.3.2.1. *La formation de Mars*

Comme la Terre, Mars s'est formée il y a 4,56 milliards d'années par l'accrétion de planétésimaux. Sa petite taille, restée pendant de nombreuses années sans explication, s'expliquerait par la faible concentration des planétésimaux à cette distance du Soleil. En effet, il y a plus de 4,55 milliards d'années, soit bien avant que les planètes telluriques soient formées, la planète géante Jupiter aurait migré vers le système solaire interne avant de reprendre sa position sous l'influence gravitationnelle de Saturne. Baptisée "Grand Tack" (Walsh *et al.*, 2012), cette migration aurait contribué à densifier le disque de planétésimaux ayant formé Mercure, Vénus et la Terre mais à appauvrir le nombre de planétésimaux au niveau de l'orbite de Mars. Formée sur la bordure externe de ce disque, Mars a accru moins de matériaux que les autres planètes telluriques. En revanche, située dans une région plus éloignée du Soleil, donc plus froide, elle a accru davantage de matériaux volatiles que la Terre, dont probablement 0,1 à 0,2 % en masse d'eau contre 0,05 à 0,1 % pour la Terre (Brasser, 2013). Ces planétésimaux étaient aussi enrichis en fer, car le manteau martien possède deux fois plus de fer que celui de la Terre (Halliday *et*

al., 2001; Taylor *et al.*, 2006). Par ailleurs, l'accrétion de Mars aurait été significativement plus rapide que celle de la Terre, de l'ordre de quelques millions d'années seulement : 50% de sa masse actuelle aurait été atteints en moins de 3 millions d'années (Dauphas et Pourmand, 2011). L'accrétion de Mars était donc probablement terminée il y a 4,54 milliards d'années.

Les datations de cristallisation de météorites martiennes indiquent qu'il y a 4,51 milliards d'années, l'accrétion était terminée et que la planète était complètement différenciée (Mezger *et al.*, 2013). Le dernier impact cataclysmique connu par la planète Mars se serait produit vers -4,4 milliards d'années et serait à l'origine de la dichotomie martienne (Figure 1-5) (Nimmo *et al.*, 2008). Cependant, contrairement à la Terre qui a subi un remodelage complet suite à l'impact ayant formé la Lune, Mars n'a pas subi d'impact suffisamment important pour remodeler complètement sa surface puisque les terrains de l'hémisphère sud sont restés préservés (cf. Figure 1-6b). Enfin, Mars a subi le Grand Bombardement Tardif, vers -3,9 milliards d'années (cf. § 1.1.3), qui serait responsable de la plupart des cratères et de la formation des grands bassins d'impacts observés aujourd'hui à sa surface.

1.3.2.2. La conservation de terrains très anciens à la surface de Mars

Les terrains anciens de l'hémisphère sud, très cratérisés car ayant gardé(s) la trace du Grand Bombardement Tardif, ont été préservés jusqu'à aujourd'hui. Ainsi, près de 50% de la surface de Mars datent de plus de 3,7 milliards d'années (Figure 1-6b). Cette conservation de terrains très anciens à la surface de Mars s'explique par l'absence ou par l'arrêt prématuré du processus de tectonique des plaques conduisant au renouvellement de la croûte (Breuer et Spohn, 2003). La faible masse de Mars, environ 10 fois moins massive que la Terre (cf. Tableau 1-2), pourrait être à l'origine de cette absence ou de cet arrêt prématuré de la tectonique des plaques (Albarede, 2009).

Sur Terre, ce processus est actif au moins depuis 3,8 milliards d'années (Furnes *et al.*, 2007). Notre planète possède donc beaucoup moins de terrains anciens que Mars (Figure 1-6a). Or, nous avons vu que certaines des rares roches terrestres datant de cette époque possèdent des indices possibles de la présence de vie (cf. § 1.1.3 et Figure 1-4). D'autre part, des zircons de plus de 4 milliards d'années attestent de la présence d'un océan sur Terre à cette date, mais leur roche mère a été perdue car transformée par l'activité terrestre (cf. § 1.1.3). Les hauts plateaux cratérisés de l'hémisphère sud de Mars possèdent-ils des indices similaires ? À la même époque, la planète Mars réunissait-elle les mêmes conditions favorables à l'émergence de la vie ? Possédait-elle de l'eau à l'état liquide, des sources d'énergie et des molécules organiques ? Des traces d'une chimie

prébiotique, voire des traces de vie, pourraient-elles avoir été conservées dans ces terrains datant de plus de 3,7 milliards d'années ?

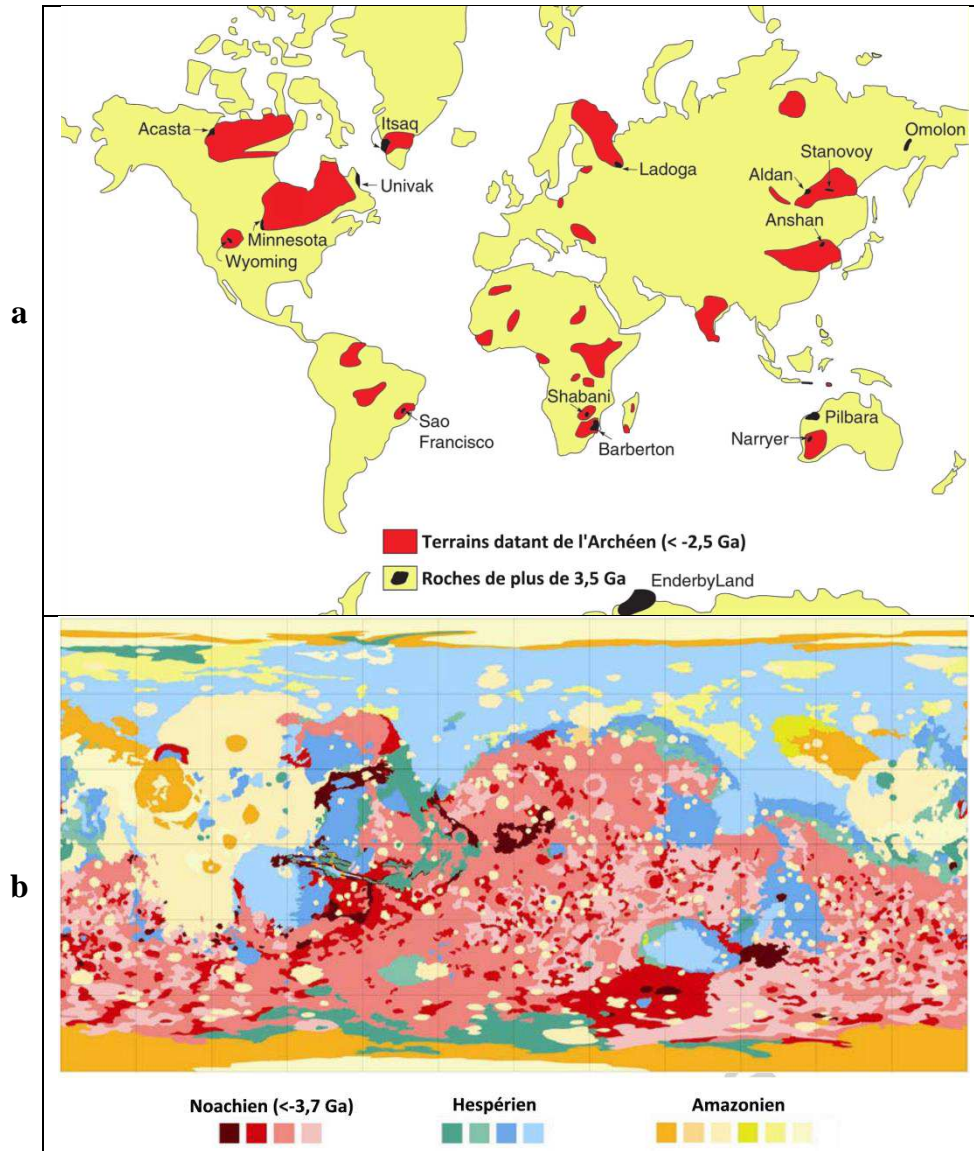


Figure 1-6 : Comparaison de l'âge des terrains à la surface de la Terre (a) (Condie, 2011) et à la surface de Mars (b) (Tanaka *et al.*, 2013). Les roches de plus de 3,5 milliards d'années sont rares à la surface de la Terre, en raison du renouvellement de la surface par la tectonique des plaques. En revanche, plus de 50% de la surface de Mars datent de plus de 3,7 milliards d'années.

1.3.2.3. L'eau liquide sur la planète Mars primitive

L'analyse des terrains les plus anciens de la surface de Mars révèle qu'effectivement, l'eau liquide était présente sur Mars il y a 3,8 milliards d'années. Ces terrains possèdent de multiples indices, à fois morphologiques (Figure 1-7) et minéralogiques (Figure 1-8), de l'écoulement d'eau liquide dans le passé.

Dès 1972, la sonde Mariner 9 puis les sondes Vikings (1976) photographient des réseaux fluviaux asséchés dans ces terrains anciens très cratérisés (Figure 1-7). Ces vallées ramifiées sont très abondantes. Elles alimentent les régions de plus basses altitudes, dont des cratères d'impacts qui hébergeaient probablement des lacs. La présence d'un océan au niveau de l'hémisphère nord martien, situé 5,5 kilomètres plus bas que les hauts plateaux du sud, est possible, mais les traces d'un océan martien contemporain des vallées ramifiées ont certainement été recouvertes par les laves (Head *et al.*, 2002) (cf. § 2.2.1.3). Océan ou pas, les lacs et lits de rivières asséchés attestent incontestablement de l'écoulement d'eau liquide à la surface de Mars il y a 3,8 milliards d'années. Le climat de la planète devait alors être très différent d'aujourd'hui, avec une atmosphère plus épaisse et un effet de serre assurant des conditions de température et de pression permettant à l'eau d'être liquide.

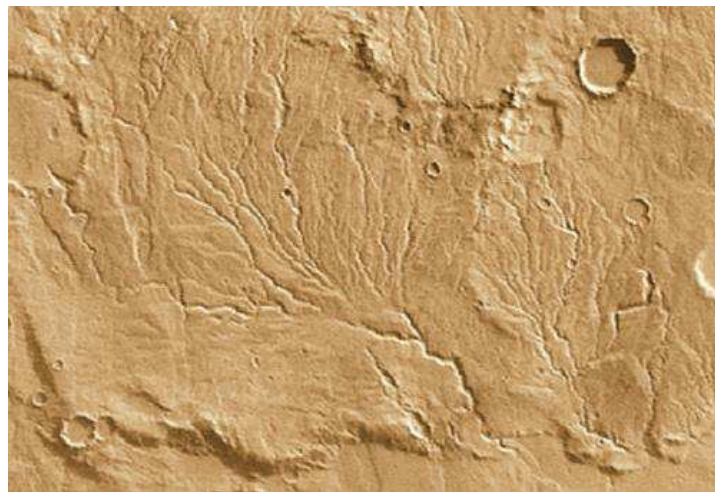


Figure 1-7 : Réseau fluvial de Warrego Valles, attestant d'un écoulement d'eau liquide sur Mars au début de son histoire. De nombreuses vallées ramifiées de ce type sont observées dans les terrains anciens de l'hémisphère sud de Mars. Cette image couvre 250 km dans sa largeur. (crédits : NASA/JPL/Calvin Hamilton/LPI)

Si la morphologie de ces vallées implique bien l'action de l'eau, la durée des épisodes ayant conduit à leur formation reste aujourd'hui inconnue. S'agit-il de réseaux fluviaux alimentés par un cycle de l'eau (évaporation, précipitation) pérenne à l'image

des cours d'eau actuels sur Terre ? Ou bien ont-ils été alimentés par des pluies épisodiques, déclenchées par la vaporisation d'eau dans l'atmosphère suite aux impacts dont on sait qu'ils étaient fréquents à cette époque (Segura *et al.*, 2002) ? La première hypothèse nécessiterait une atmosphère dense avec un effet de serre important. Or, les modèles climatiques basés sur une atmosphère de dioxyde de carbone et d'eau, même de plusieurs bars (Wordsworth *et al.*, 2013), ou prenant en compte les variations d'obliquité de la planète et la présence de gaz à effet de serre émis par l'activité volcanique (méthane, dioxyde de soufre) (Mischna *et al.*, 2013), ne permettent pas d'atteindre des températures suffisamment élevées ou alors seulement de manière épisodique. Enfin, la seconde hypothèse se heurte au nombre de cratères et à leur âge, probablement incompatibles avec la formation des vallées observées (Fassett et Head III, 2008). Les conditions climatiques et temporelles de la formation de ces vallées sont donc encore incertaines.

Plus récemment, grâce à l'envoi autour de Mars de spectro-imageurs, des appareils permettant de mesurer le spectre lumineux réfléchi par une surface planétaire, la nature des roches constituant la surface de Mars a pu être déterminée. Les instruments OMEGA en 2005, puis CRISM dès 2006, ont ainsi identifié des phyllosilicates dans les hauts plateaux de l'hémisphère sud (cf. Figure 1-8) (Ehlmann *et al.*, 2013; Mustard *et al.*, 2008; Poulet *et al.*, 2005). Les phyllosilicates, ou silicates en feuillets, sont les principaux constituants des argiles, formées par l'altération de roches silicatées (basaltes etc.)². Sur Terre, cette altération se produit le plus souvent sous l'effet d'une interaction prolongée des roches avec de l'eau à l'état liquide (Ehlmann *et al.*, 2013). La détection de phyllosilicates sur Mars pourrait donc être une preuve de l'existence d'eau liquide pérenne en surface il y a plus de 3,8 milliards d'années (Poulet *et al.*, 2005). Cependant, de récentes études indiquent que la formation des minéraux argileux détectés en plus grand nombre, les smectites de fer et de magnésium (nontronite, saponite), s'expliquerait plus aisément par une altération hydrothermale en sous-sol plutôt que par des étendues d'eau en surface (Ehlmann *et al.*, 2011). Par ailleurs, la synthèse d'argiles via le dégazage d'un magma riche en eau lors de sa solidification, un processus n'impliquant pas l'eau à l'état liquide, serait aussi à prendre en compte pour expliquer une partie des argiles martiennes (Berger *et al.*, 2013; Meunier *et al.*, 2012).

La détection de phyllosilicates ne tranche donc pas totalement le débat sur les conditions climatiques qui régnaient sur Mars entre -4,1 et -3,8 milliards d'années, à savoir un climat chaud et humide permettant l'eau liquide pérenne en surface, ou un climat plutôt froid avec ponctuellement des écoulements d'eau liquide en surface à la faveur de changements climatiques dus à une forte obliquité et/ou à des émissions volcaniques de

² Le terme "argile" peut désigner soit la fraction de minéraux présentant une taille inférieure à 2µm dans une roche, ou les minéraux de type "phyllosilicates". Dans la suite, le terme "argile" sera utilisé dans son deuxième sens, et désignera donc les phyllosilicates.

gaz à effet de serre. Néanmoins, il semble clairement établi qu'une part importante de ces phyllosilicates atteste d'un écoulement d'eau liquide sur Mars, que ce soit en surface ou en sous-surface.

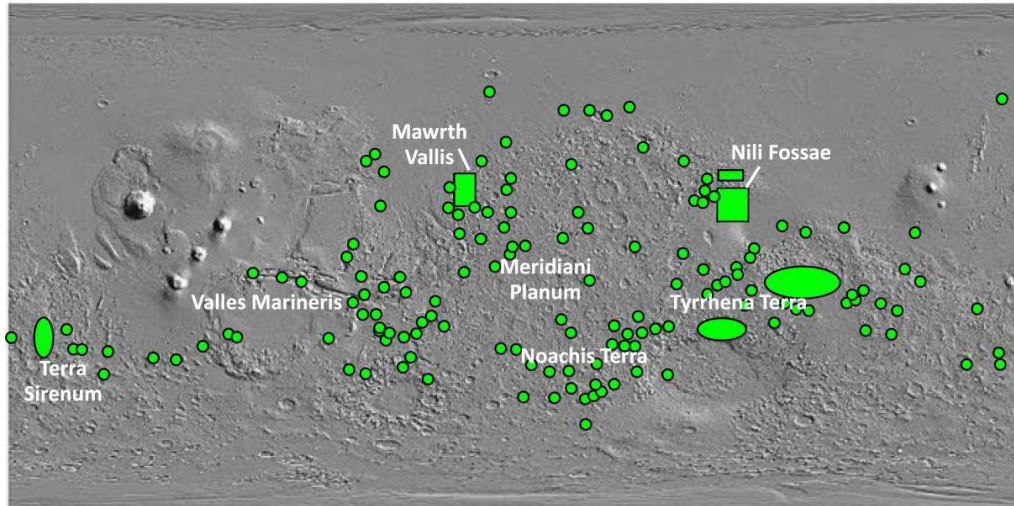


Figure 1-8 : Carte indiquant de manière schématisique les endroits où ont été détectées des argiles à la surface de Mars par les spectro-imageurs (CRISM et OMEGA) (Ehlmann *et al.*, 2013). Ces argiles sont principalement détectées dans les terrains anciens de l'hémisphère sud de Mars.

1.3.2.4. Des sources d'énergie sur la planète Mars primitive

Outre l'écoulement d'eau liquide, les terrains anciens attestent également de l'existence de sources d'énergie nécessaires à l'émergence de la vie sur Mars.

La planète Mars primitive a été témoin d'une intense activité volcanique (Werner, 2009). Le principal événement contemporain des écoulements d'eau remontant à plus de 3,8 milliards d'années est le soulèvement de l'immense dôme volcanique de Tharsis (cf. Figure 1-5), qui peut être considéré comme l'un des plus grands volcans du système solaire. La chaleur du flux géothermique a donc pu constituer une source d'énergie pour l'émergence de la vie sur Mars. D'autre part, la détection au niveau global de minéraux probablement formés dans des environnements hydrothermaux (Ehlmann *et al.*, 2010; Ehlmann *et al.*, 2011; Michalski *et al.*, 2013; Michalski et Niles, 2010; Quantin *et al.*, 2012; Ruff *et al.*, 2011; Squyres *et al.*, 2008) (cf. § 2.3.3), donc impliquant des gradients d'énergie et des réactions d'oxydoréduction, est un indice supplémentaire de la disponibilité de sources d'énergie sur la planète Mars primitive.

1.3.2.5. Des conditions propices limitées dans le temps ?

Au début de son histoire, Mars a donc connu la présence d'eau liquide et de sources d'énergie. Elle possédait aussi un champ magnétique global, comme en témoigne la présence d'un champ magnétique rémanent au dessus des terrains anciens de l'hémisphère sud (Connerney *et al.*, 1999). Ce champ magnétique a pu jouer un rôle déterminant pour l'habitabilité de la planète Mars primitive en protégeant la surface et l'atmosphère des particules chargées émises par le Soleil.

Cependant, ce champ magnétique global a cessé avant la fin du bombardement primitif (Solomon *et al.*, 2005), probablement en raison de la petite taille de Mars et donc d'une quantité trop faible d'éléments radioactifs pour alimenter sa chaleur interne. Privée de la protection que lui conférait le champ magnétique global, l'atmosphère de Mars a donc subi de plein fouet les processus d'érosion atmosphériques liés au vent solaire (Chassefière *et al.*, 2007). L'intensité du bombardement tardif, la diminution de la fréquence des éruptions volcaniques et le stockage du CO₂ et de la vapeur d'eau atmosphérique ont pu également contribuer à la perte de l'atmosphère martienne (Brain et Jakosky, 1998; Lammer *et al.*, 2013). Les conditions de température et de pression permettant à l'eau d'être liquide en surface seraient donc devenues plus rares, et l'activité globale a décliné. Cette baisse de l'activité planétaire, associée à la prédominance de conditions froides et arides, a permis aux terrains anciens de l'hémisphère sud d'être conservés jusqu'à aujourd'hui et a peut-être également permis de conserver des traces d'une émergence de la vie sur Mars.

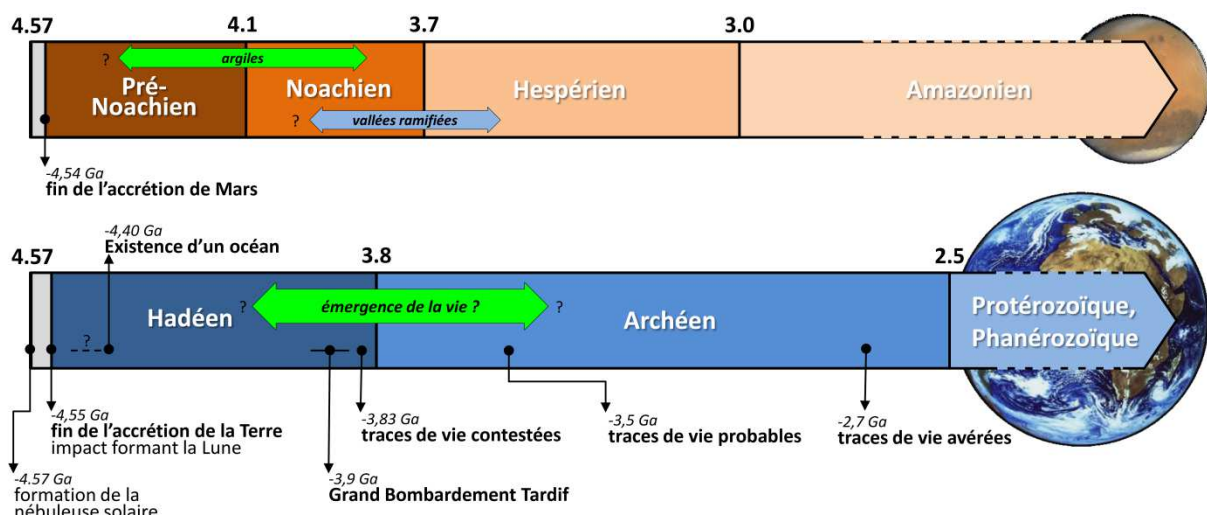


Figure 1-9 : Chronologie des principaux événements de la Terre et de Mars primitives d'après nos connaissances actuelles. La présence d'argiles tôt dans l'histoire de Mars impliquerait la présence d'eau liquide à cette période, la vie a-t-elle pu émerger sur Mars ? (Condie, 2011; Fassett et Head, 2011)

1.3.3. L'émergence potentielle de la vie sur Mars et ses implications

Au bilan, les différents indices conservés dans les terrains les plus anciens de la surface de Mars montrent que cette planète a connu des conditions propices à l'émergence de la vie au début de son histoire, et peut-être même dès la fin de son accréation :

- la présence d'**eau liquide** en surface, grâce à une atmosphère dense protégée par un champ magnétique, et probablement aussi en sous-surface, dans des environnements de type hydrothermaux,
- la présence de **sources d'énergie** via le flux géothermique, l'activité volcanique, et les autres sources déjà évoquées pour la Terre primitive (éclairs, rayonnement UV, oxydoréduction etc.)
- et enfin la présence de **molécules organiques**, apportées par le flux météoritique ou synthétisées à la surface ou en sous-surface, comme nous le verrons en détails au chapitre 2.

Ainsi, au moment où la vie apparaissait sur Terre, Mars abritait des conditions environnementales également favorables à son émergence. D'autre part, nous avons vu que Mars, plus petite, et n'ayant pas subi un impact aussi important que celui à l'origine de la Lune, s'est formée puis s'est refroidie plus rapidement que la Terre. Il est donc possible qu'elle ait été habitable avant notre planète. Remarquons que, selon certains chercheurs, en raison de la rapidité apparente de l'émergence de la vie sur Terre (cf. § 1.1.3 et Figure 1-4), la probabilité que l'environnement terrestre ait pu êtreensemencé par des organismes vivants d'origine martienne ne peut être totalement écartée (Davies, 2003; Mileikowsky *et al.*, 2000a). Les échanges de roches entre les deux planètes, éjectées lors des impacts massifs qui avaient lieu à cette époque, étaient en effet très fréquents et des organismes vivants auraient pu résister aux contraintes d'un tel voyage (Mileikowsky *et al.*, 2000b; Stoffer *et al.*, 2007).

Si de tels échanges biologiques ont effectivement eu lieu, alors il est possible que la vie sur Terre et celle éventuellement apparue sur Mars soient apparentées et utilisent par exemple les mêmes macromolécules biologiques. À l'inverse, si on découvre sur Mars des traces d'une vie non-apparentée à la vie terrestre, c'est à dire utilisant par exemple des macromolécules différentes, cela signifiera que les deux biosphères ont évolué de manière indépendante et que l'émergence de la vie s'est produite une deuxième fois ailleurs que sur Terre (McKay, 2010). La découverte d'une seconde genèse de la vie indiquerait que l'émergence du vivant est un phénomène commun dans l'univers dès que les conditions nécessaires sont réunies. À l'inverse, si malgré des recherches poussées aucune trace de vie n'est décelée sur Mars, cela indiquera que les conditions n'y ont pas été favorables, ou pas suffisamment longtemps, pour permettre l'émergence de la vie.

Quoiqu'il en soit, Mars est certainement l'un des meilleurs laboratoires du système solaire pour "tester" l'origine de la vie, c'est à dire (1) caractériser ses conditions environnementales passées et (2) vérifier si la vie a pu s'y développer ou non. La présence de terrains très anciens et relativement bien conservés, datant d'une époque où elle a pu être habitable, contraste avec la rareté et la mauvaise conservation de ces terrains sur Terre (Figure 1-6) en raison de la tectonique des plaques, de l'érosion et de la vie, omniprésente sur notre planète. La surface de Mars a, quant à elle, conservé en abondance des enregistrements géologiques d'une période clé qui a pu voir l'apparition de la vie. Par ailleurs, si la vie s'est développée sur Mars au début de son histoire, il n'est pas impossible qu'elle subsiste encore aujourd'hui. Mais étant données les conditions hostiles régnant en surface, il semble plus probable qu'elle réside en profondeur à un endroit où le flux géothermique maintient encore des conditions habitables (Boston *et al.*, 1992; Des Marais, 2010).

1.3.4. Explorer Mars à la recherche d'indices de vie ou d'habitabilité

En 1976, la détection de microorganismes vivants à la surface de Mars constituait l'objectif principal des atterrisseurs Vikings 1 et 2. Des échantillons de sol martien furent prélevés et soumis à trois expériences destinées à mettre en évidence l'existence d'un métabolisme. La première avait pour objectif de mettre en évidence une activité de photosynthèse (production de matière organique à partir de $^{14}\text{CO}_2$ sous l'effet de la lumière) (Hubbard, 1976), la seconde de détecter des gaz produits suite à la digestion d'un liquide nutritif (Oyama, 1972), et la troisième proposait de détecter des gaz carbonés produits par digestion de nutriments marqués au carbone 14 (Levin et Straat, 1976). Au final, les deux premières expériences donnèrent des résultats négatifs, mais la troisième expérience donna des résultats compatibles avec une présence de vie (Klein, 1978; Levin et Straat, 1977). Cependant, l'instrument destiné à analyser le contenu en molécules organiques dans le sol martien ne détecta aucune molécule provenant avec certitude de l'échantillon de sol (cf. § 2.5.2). En l'absence de détection de molécule organique, les résultats des expériences biologiques furent considérés comme étant les produits d'une chimie abiotique, liée à la nature oxydante du sol martien (Klein, 1978). Cette conclusion fait cependant encore aujourd'hui l'objet d'un débat (Levin, 2001; Levin et Straat, 1981).

Depuis ces vingt dernières années, les missions envoyées vers Mars ont largement contribué à préciser les conditions d'habitabilité (eau liquide, sources d'énergie) que nous avons évoquées au cours de notre récit. Il est aujourd'hui clairement établi que l'eau liquide a joué un rôle prépondérant sur Mars au cours de son histoire, et que Mars possédait des sources d'énergie. En revanche, depuis les missions Vikings, aucune mission

n'a encore effectué de détection définitive de molécule organique dans l'environnement martien.

Outre les biais potentiels liés aux systèmes analytiques utilisés lors de ces missions (cf. § 2.5.2), il est possible que l'environnement actuel de Mars, caractérisé en particulier par l'absence de magnétosphère et par une atmosphère ténue, soit responsable de l'évolution des molécules organiques produites sur Mars ou apportées de l'extérieur (cf. § 2.4) (Dartnell *et al.*, 2007b; Kminek et Bada, 2006; Molina-Cuberos *et al.*, 2001; Oro et Holzer, 1979; Zent et McKay, 1994). La question se pose alors de savoir quelle est l'influence des conditions environnementales actuelles sur la nature et le nombre des molécules organiques à la surface de Mars ? C'est précisément à cette question que nous allons tenter de répondre.

La connaissance de l'évolution des molécules organiques sur Mars permettra d'orienter les analyses effectuées *in situ*, dont l'enjeu est de premier plan. En effet, la détection de molécules organiques est la clé de voûte de nombreuses questions fondamentales concernant l'habitabilité de Mars qui attendent des réponses :

- Actuellement seules les molécules organiques manquent à l'appel des ingrédients nécessaires à la fabrique du vivant sur Mars, les données recueillies montrent que la planète a certainement réuni toutes les autres conditions nécessaires (eau liquide et sources d'énergie). Les molécules organiques ont-elles été conservées dans les roches des terrains anciens ? Peut-on y trouver des traces d'une chimie organique complexe, voire prébiotique ?
- Mars a-t-elle connu l'émergence de la vie ? La recherche de traces de vie passées ou présentes sur Mars passe forcément par la recherche de molécules organiques d'origine biologique (cf. § 2.3.5). De telles molécules sont-elles présentes sur Mars ? Si oui, quelles sont leurs structures chimiques ? La vie martienne, si elle existe (ou a existé), est-elle (était-elle) apparentée ou non à la vie terrestre ?

Comme nous l'avons vu, l'étude de Mars présente un intérêt majeur pour comprendre l'émergence de la vie et sa répartition dans l'univers. Dans ce cadre, la compréhension de l'évolution des molécules organiques à la surface de Mars, dans le but final d'aboutir à leur détection *in situ*, est une priorité.

1.4. Présentation de la problématique de ce travail

Comprendre l'évolution de la matière organique dans l'environnement martien actuel est nécessaire pour interpréter les analyses passées et présentes, et guider les analyses futures des sondes d'exploration *in situ*. Cette nécessité est d'autant plus grande en ce moment, alors que le robot Curiosity de la mission Mars Science Laboratory explore depuis le 6 août 2012 le cratère Gale à l'aide d'un ensemble d'instruments capables de caractériser, à l'aide de techniques inédites, la chimie organique du sol et des roches martiennes (Figure 1-10).



Figure 1-10 : Autoportrait du robot Curiosity (mission Mars Science Laboratory) explorant depuis août 2012 le cratère Gale. À l'horizon, Aeolis Mons (ou Mont Sharp), une montagne de 5 km d'altitude dont la base semble riche en smectite de fer (nontronite) d'après les données du spectro-imageur CRISM. (crédits : NASA/JPL)

Si aucune molécule organique n'a été détectée avec certitude jusqu'à maintenant ni dans l'atmosphère, ni à la surface de Mars, les terrains martiens imagés et analysés par les sondes témoignent de l'existence de nombreuses sources potentielles. Les nombreux cratères d'impacts (cf. Figure 1-5) indiquent que la planète a été l'objet d'un bombardement météoritique intense qui a pu apporter de la matière organique. Les traces de l'action de l'eau, la détection de certains minéraux, l'existence probable d'une atmosphère et de processus hydrothermaux, indiquent que la synthèse de molécules organiques a également pu être effectuée sur Mars. Le développement de nos connaissances sur la surface de Mars au cours de ces dernières années a permis de préciser la nature des environnements qu'a pu héberger la planète au cours de son histoire. Par analogie avec les processus de synthèse de molécules organiques rencontrées sur Terre dans des environnements similaires ou simulés en laboratoire, il est donc possible d'évaluer la nature et les quantités des molécules qui ont pu être produites sur Mars.

Dans le chapitre suivant, nous établirons donc un bilan de la nature et du nombre de molécules organiques apportées par ces sources, à la fois endogènes et exogènes, dans chacun de ces environnements, au cours de l'histoire de Mars. Il conviendra bien sûr de prendre en compte l'évolution temporelle des sources qui ont pu varier, en nature et en nombre, au cours de l'histoire de Mars (baisse du flux météoritique, arrêt des écoulements d'eau en surface etc.).

Nous établirons ainsi différents réservoirs organiques (caractérisés par différentes concentrations et natures de molécules) en fonction des environnements minéraux considérés à la surface de Mars (régolithe, environnements sédimentaires, argiles, sulfates etc.). Quel type de molécule a-t-on le plus de chance de rencontrer dans tel ou tel environnement ?

D'autre part, l'histoire de Mars est également marquée par un changement global (perte de la magnétosphère, amincissement de l'atmosphère) qui a conduit à l'apparition de nouvelles conditions environnementales, susceptibles de générer des processus physico-chimiques faisant évoluer les molécules organiques. En regard des sources, il conviendra donc d'évaluer également l'impact de ces puits ou de ces processus d'évolution de la matière organique à la surface de Mars. Quels sont-ils ? Quel est leur impact sur la nature et le nombre des molécules organiques dans les différents réservoirs précédemment déterminés ?

Ce travail bibliographique nous permettra de sélectionner des cibles organiques et des conditions environnementales pertinentes pour mener un travail expérimental au laboratoire afin de simuler l'évolution de ces molécules cibles à la surface de Mars. L'objectif de cette étude sera de caractériser les échelles de temps auxquelles ces processus agissent sur les molécules et de déterminer si elles sont transformées et si oui quels sont les produits de leur évolution.

Ces expériences de simulation visent donc à déterminer des données à la fois qualitatives (quels sont les produits d'évolution ? leur structure chimique ?) et quantitatives (à quelle échelle de temps les molécules évoluent-elles ? quelles structures chimiques sont les plus résistantes et donc potentiellement les plus abondantes ?).

Les résultats expérimentaux qualitatifs doivent permettre de proposer des cibles à rechercher par les missions d'exploration *in situ*, et les résultats quantitatifs pourraient constituer des données d'entrée essentielles pour des modélisations globales du devenir du carbone sur Mars (concentration de molécules organiques à l'équilibre dans le régolithe ? flux de carbone entre le sol et l'atmosphère de proche surface ? etc.).

Chapitre 2

De l'évolution de la matière carbonée sur Mars au cours de son histoire à sa recherche aujourd'hui : variation de ses réservoirs, sources et puits

Au cours de son histoire, la planète Mars a été l'objet d'apports, de possibles synthèses et évolutions des molécules organiques à sa surface. L'objectif de ce chapitre est d'établir un bilan de la nature et de la quantité de molécules organiques apportées par différentes sources potentielles, à la fois endogènes et exogènes, au cours de l'histoire de Mars. Cette histoire étant marquée par des environnements minéraux variés, nous distinguerons plusieurs réservoirs de molécules organiques spécifiques à chacun de ces environnements. En regard des sources, nous évaluerons aussi l'impact des processus d'évolution de la matière organique à la surface de Mars, qui ont pris de l'importance avec la perte du champ magnétique et de l'essentiel de l'atmosphère. Enfin, nous ferons le point sur la recherche de ces molécules organiques à la surface de Mars aujourd'hui.

CHAPITRE 2 : DE L'ÉVOLUTION DE LA MATIÈRE CARBONÉE SUR MARS AU COURS DE SON HISTOIRE À SA RECHERCHE AUJOURD'HUI : VARIATION DE SES RÉSERVOIRS, SOURCES ET PUIITS35

2.1. Chronologie de l'histoire de Mars 35

2.2. La matière organique à travers l'histoire de Mars : aperçu des sources, des puits et des réservoirs de matière carbonée (de -4,55 Ga à aujourd'hui) 36

2.2.1. L'histoire de Mars via sa géologie et sa minéralogie..... 36

2.2.1.1. *Le Pré-Noachien (de -4,55 à -4,1 Ga)..... 36*

2.2.1.2. *Noachien (de -4,1 à -3,7 Ga)..... 38*

2.2.1.3. *L'Hespérien (de -3,7 à -3,0 Ga)..... 39*

2.2.1.4. *L'Amazonien (de -3,0 Ga à aujourd'hui)..... 42*

2.2.2. Quelles sont les implications de cette histoire géologique pour la matière organique sur Mars ? 45

2.3. Molécules organiques potentiellement apportées ou produites à la surface de Mars 50

2.3.1. Origine exogène 50

2.3.1.1. *Nature et abondance des molécules apportées par les sources exogènes51*

Comètes et astéroïdes 51

Météorites 52

Micrométéorites et poussières interplanétaires..... 55

2.3.1.2. *Flux des molécules apportées par les sources exogènes à la surface de Mars..... 56*

Flux actuel 56

Flux primitif..... 58

2.3.1.3. *Bilan..... 58*

2.3.2. Production atmosphérique..... 59

2.3.3. Synthèses hydrothermales	62
2.3.4. Synthèses dans le magma.....	66
2.3.5. Origine biologique	67
2.4. Processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars	71
2.4.1. Les particules énergétiques solaires et cosmiques	71
2.4.2. Le rayonnement ultraviolet	75
2.4.3. Les processus d'oxydation.....	82
2.4.3.1. <i>Processus d'oxydation liés à l'eau et/ou au peroxyde d'hydrogène H₂O₂</i>	83
Voies de formation du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	83
Le radical hydroxyl OH [•] et les réactions de Fenton et photo-Fenton.....	83
Evolution des molécules organiques soumises aux réactions d'oxydation induites par OH, H ₂ O ₂ et H ₂ O.....	84
2.4.3.2. <i>Photocatalyse induite par les oxydes de métaux de transition</i>	86
2.4.3.3. <i>D'autres sources d'oxydation dans l'environnement martien ?</i>	88
2.4.3.4. <i>Les données in-situ : une oxydation modérée, limitée en profondeur ?..</i>	89
2.5. La recherche de molécules organiques aujourd'hui sur Mars	90
2.5.1. Les réservoirs potentiels de molécules organiques : apports des sources et potentiels de préservation.....	90
2.5.2. Etat des lieux et perspectives de la recherche de molécules organiques dans le sol de Mars	94

Chapitre 2 : De l'évolution de la matière carbonée sur Mars au cours de son histoire à sa recherche aujourd'hui : variation de ses réservoirs, sources et puits

2.1. Chronologie de l'histoire de Mars

Le comptage des cratères à la surface de Mars a permis la datation relative des terrains martiens (Hartmann et Neukum, 2001). Cette analyse a montré que l'histoire géologique de Mars pouvait être divisée en 3 périodes, chacune portant un nom dérivé d'une région martienne ayant un taux de cratérisation caractéristique (Figure 2-1). Ces trois périodes sont, d'après (Carr et Head III, 2010) :

- Le **Noachien** (de -4,1 à -3,7 milliards d'années ou Ga), la période située avant -4,1 Ga, dont il ne reste pas de trace, est nommée "**Pré-Noachien**" (de -4,55 à -4,1 Ga),
- L'**Hespérien** (de -3,7 à -3,0 Ga),
- L'**Amazonien** (de -3,0 Ga à aujourd'hui).

Depuis l'obtention de données sur la nature minéralogique des roches constituant la surface de Mars, une autre chronologie a été proposée (Figure 2-1) (Bibring *et al.*, 2006). Celle-ci est basée sur la détection de trois principales phases d'altération minérales à la surface de Mars : les argiles, les sulfates et les oxydes de fer anhydre. Chacune de ces phases minérales serait un traceur des conditions environnementales qu'a connu la surface de Mars au cours de son histoire. Ainsi, les argiles, principalement détectées dans les terrains les plus âgés seraient les traces d'une altération par de l'eau peu acide, principalement au Pré-Noachien et au début du Noachien (avant -3,8 Ga). Les sulfates se seraient eux formés dans des eaux acidifiées suite à des éruptions volcaniques majeures ayant libéré du soufre dans l'atmosphère, après -3,7 Ga. Enfin, les oxydes de fer anhydres seraient la trace d'une altération très progressive des roches par des oxydants sous une atmosphère ténue, après l'arrêt des éruptions majeures depuis environ 3,0 Ga. Les trois périodes correspondantes, nommées à partir des noms grecs de chacun de ces minéraux, ont été baptisées Phyllosien, Theiikien et Sidérikien.

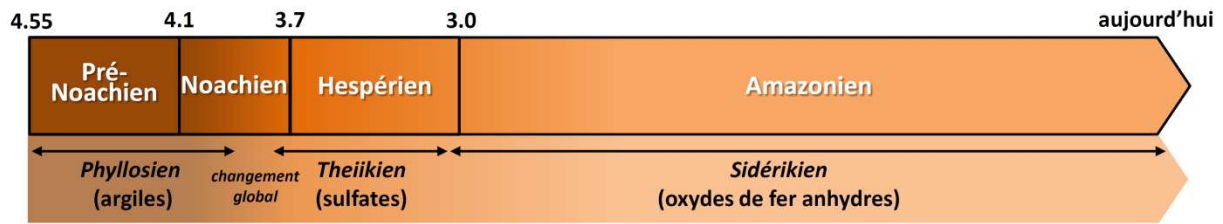


Figure 2-1 : Chronologie de l'histoire de Mars via sa cratérisation (frise du haut, Hartmann et Neukum (2001)), et via sa minéralogie (frise du bas, Bibring *et al.* (2006) et Ehlmann *et al.* (2011)). Les dates sont indiquées en milliards d'années (Ga) avant le présent.

Dans la suite, nous décrirons l'histoire géologique de Mars en utilisant les périodes basées sur le comptage des cratères (Pré-Noachien, Noachien, Hespérien et Amazonien). Puis nous évalueront quels ont pu être, dans ce contexte historique, les sources, les réservoirs et les processus d'évolution des molécules organiques sur Mars.

2.2. La matière organique à travers l'histoire de Mars : aperçu des sources, des puits et des réservoirs de matière carbonée (de -4,55 Ga à aujourd'hui)

2.2.1. L'histoire de Mars via sa géologie et sa minéralogie

2.2.1.1. *Le Pré-Noachien (de -4,55 à -4,1 Ga).*

La période du Pré-Noachien va de la formation de la planète jusqu'au début du Noachien il y a 4,1 milliards d'années. Cette période, que nous avons largement décrite au chapitre 1 (§ 1.3.2), est marquée par l'accrétion puis la différenciation du globe martien et la formation de la croûte, ces étapes s'étant produites en quelques dizaines de millions d'années (Brasser, 2013; Carr et Head III, 2010; Dauphas et Pourmand, 2011). Le scénario du Grand Tack (cf. § 1.3.2.1) suggère que rapidement après sa formation (à partir de planétésimaux lointains situés à 2-3 U.A.), Mars était deux fois plus riche en composés volatiles que la Terre primitive (Brasser, 2013). La surface de Mars connaît à cette époque des impacts massifs, dont le plus important serait à l'origine de la dichotomie nord-sud (cf. Figure 1-5) (Nimmo *et al.*, 2008). Mars possédait alors un champ magnétique comme l'atteste l'aimantation rémanente de la croûte de l'hémisphère sud (Connerney *et al.*, 1999),

une activité volcanique avec le début du soulèvement du dôme de Tharsis (cf. Figure 1-5) et peut-être une tectonique des plaques (Breuer et Spohn, 2003).

Enfin, cette période est marquée par l'existence d'une atmosphère dense issue du dégazage du magma de la planète en formation puis de la croissance d'une atmosphère secondaire grâce au volcanisme (Lammer *et al.*, 2013; Phillips *et al.*, 2001). Durant les quelques premières dizaines de millions d'années de son existence, cette atmosphère a pu être riche en dihydrogène H_2 provenant de la nébuleuse protosolaire, et en gaz à effets de serre issus du magma (H_2O , CO_2 , CH_4 , NH_3), permettant un climat chaud et humide (Wordsworth, 2012) avant l'échappement de l'hydrogène. Puis lors des 500 premiers millions d'années après la formation de Mars, l'atmosphère majoritairement composée de CO_2/H_2O n'a probablement été que transitoire en raison de l'association des rayons ultraviolets extrêmes (EUV) émis par le jeune Soleil et des impacts massifs. Selon Lammer *et al.* (2013), il a fallu attendre -4,3 à -4,0 Ga pour que les dégagements gazeux, liés à l'activité volcanique ou à l'apport de volatiles durant le Bombardement Tardif, surpassent l'échappement dû au flux EUV diminuant du Soleil. De larges incertitudes persistent encore aujourd'hui sur la densité de cette atmosphère primitive. Alors que les premiers travaux effectués sur cette question privilégiaient une atmosphère de plusieurs bars de CO_2 , de récentes études indiquent qu'il serait plus probable que la densité de l'atmosphère ait été inférieure à 1 bar de CO_2 (Forget *et al.* (2013) et références incluses). Selon Lammer *et al.* (2013), une atmosphère de moins d'un bar de CO_2 (quelques centaines de millibars) aurait pu être stable au début du Noachien.

La présence d'eau liquide, en surface ou en sous-surface, lors du Pré-Noachien ne peut être exclue car, même si l'atmosphère n'était que transitoire, les impacts massifs ont pu augmenter localement la température de la surface, permettant une activité hydrothermale (Abramov et Kring, 2005). D'autre part, ces impacts, en vaporisant de grandes quantités d'eau dans l'atmosphère, ont pu contribuer à l'existence de pluies pendant plusieurs dizaines ou milliers d'années (Segura *et al.*, 2002). Les conditions étaient peut-être réunies au Pré-Noachien pour l'émergence de la vie et son développement, principalement en sous-sol du fait des impacts dévastateurs fréquents (Sleep et Zahnle, 1998).

Enfin, notons qu'il semble difficile de trouver des traces bien conservées datant du Pré-Noachien, c'est à dire avant -4,1 milliards d'années, car les terrains datant de cette époque ont été fortement remaniés par le grand bombardement tardif et l'activité régnant lors du Noachien (Carr et Head III, 2010). Toutefois, des études récentes estiment que certaines des argiles détectées dans les terrains très cratérisés du Noachien, pourraient avoir été formées dès le Pré-Noachien. Il s'agirait d'argiles formées en profondeur (5 à 10 km) et excavées puis exposées à la surface par les impacts et/ou la forte érosion du Noachien (Figure 2-2) (Ehlmann *et al.*, 2011; Fassett et Head, 2011).

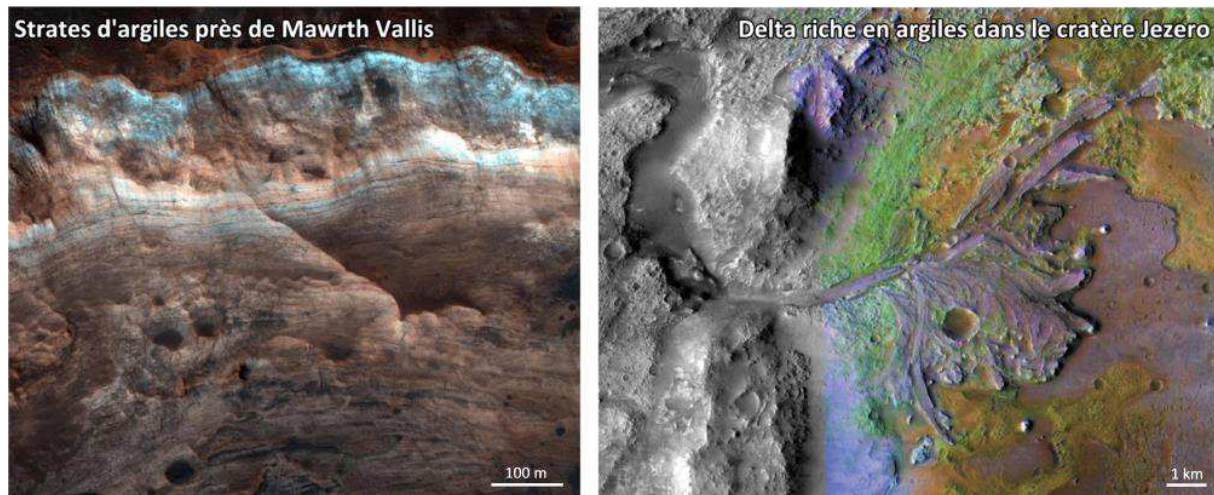


Figure 2-2 : Deux exemples d'environnements sédimentaires où les argiles sont présentes sur Mars. À gauche sous la forme de strates de plusieurs centaines de mètres sur les flancs d'un cratère près de Mawrth Vallis, datant du Pré-Noachien ou du début du Noachien (Wray 2008). À droite (en vert) dans le delta d'une ancienne rivière débouchant dans le cratère Jezero, datant de la fin du Noachien ou du début de l'Hespérien (Ehlmann 2008). (crédits : NASA/JPL-Caltech/University of Arizona /JHU-APL/MSSS/Brown University)

2.2.1.2. Noachien (de -4,1 à -3,7 Ga)

Les plus anciens terrains de la surface de Mars, datés d'avant 3,7 milliards d'années et situés principalement dans l'hémisphère sud (cf. Figure 1-6b), correspondent à la période du Noachien. Contrairement au Pré-Noachien, les enregistrements géologiques existant permettent d'évaluer la nature des environnements à la surface de Mars durant le Noachien. Le Noachien est donc une période que nous avons déjà évoquée au chapitre 1 (§ 1.3.2). En bref, elle a été principalement marquée par un nombre élevé d'impacts météoritiques, une activité volcanique intense (Carr et Head III, 2010), et l'existence d'eau liquide en surface et en sous-surface, comme l'atteste la formation de nombreuses vallées ramifiées, de deltas sédimentaires (Figure 2-2), de lacs, et de phyllosilicates (Figure 2-2) (Ehlmann *et al.*, 2013) témoignant d'une eau liquide stable en surface (Poulet *et al.*, 2005) et/ou d'environnements hydrothermaux (Ehlmann *et al.*, 2011). La présence d'un océan boréal est possible mais celui-ci, s'il a existé, est enfoui sous plusieurs kilomètres de lave (Head *et al.*, 2002) (cf. Figure 2-3).

Une grande incertitude persiste sur la composition de l'atmosphère martienne au Noachien ayant permis des épisodes d'écoulement d'eau liquide à la surface (Mischna *et al.*, 2013; Wordsworth *et al.*, 2013) (cf. § 1.3.2.3). Était-elle majoritairement composée de CO₂ ? Contenait-elle des quantités significatives de gaz à effet de serre émis par l'activité volcanique tels que CH₄, SO₂ ou H₂S ? Si l'atmosphère contenait plusieurs centaines de millibars de CO₂, comme les modèles actuels l'envisagent, une large fraction de ce CO₂ a dû se dissoudre et précipiter sous forme de carbonates dont la trace devrait être retrouvée

aujourd'hui à la surface de Mars (Lammer *et al.*, 2013). Or, les détections de carbonate confirmées jusqu'à aujourd'hui sont rares (Niles *et al.*, 2013) et suggèrent plutôt une formation hydrothermale en sous-sol, en présence de faibles quantités d'eau. La stabilité de l'eau liquide en surface pendant le Noachien pourrait alors s'expliquer par l'action d'autres gaz à effet de serre ou par des épisodes seulement transitoires comme des pluies post-impacts déjà évoquées plus haut (Segura *et al.*, 2002) ou des éruptions volcaniques (Johnson *et al.*, 2009). Mais même ces scénarios "transitoires" sont largement discutés. Ainsi par exemple selon Fassett et Head III (2008) les cratères nécessaires à la formation des vallées sont nettement plus vieux que les vallées qu'ils seraient sensés avoir générés, et d'après Tian *et al.* (2010) la libération de SO₂ dans l'atmosphère entraînerait la formation rapide d'aérosols provoquant un anti-effet de serre.

Si les conditions ayant permis l'altération des roches en surface et leur durée sont encore incertaines, le contexte de plusieurs détections de phyllosilicates (Ehlmann *et al.*, 2011) et de carbonates (Niles *et al.*, 2013) atteste d'un environnement sous-terrain riche en activités hydrothermales.

2.2.1.3. L'Hespérien (de -3,7 à -3,0 Ga)

La période de l'Hespérien est caractérisée par la poursuite de l'activité volcanique avec des épanchements de lave étendus, ainsi que la formation de failles et de canyons, conséquences des contraintes exercées sur la croûte par l'activité volcanique. On estime qu'environ 30% de la surface de Mars a été renouvelée par le volcanisme à cette époque (Carr et Head III, 2010). Dans le même temps, les écoulements d'eau conduisant à la formation des vallées se sont faits plus rares, et l'altération des roches en phyllosilicates a cessé. Les conditions climatiques en surface ont donc significativement changé lors de l'Hespérien, la planète serait globalement devenue plus froide et/ou l'atmosphère plus ténue.

En revanche, les terrains datant de l'Hespérien portent la marque d'écoulements catastrophiques qui ont formé des vallées longues de 100 à 1000 kilomètres, exceptionnellement larges (jusqu'à 10 km) et profondes (jusqu'à 1 km), appelées vallées de débâcle (Figure 2-3a). Selon le scénario le plus largement accepté, ces vallées auraient été formées par des inondations massives provoquées par la libération soudaine de grands volumes d'eau liquide initialement confinée sous un sol gelé, dans des nappes d'eau souterraines (Lasue *et al.* (2013) et références incluses). D'autres scénarios ont été avancés comme la fonte d'eau gelée chauffée par des remontées magmatiques (Head et Wilson, 2007), ou encore la formation de ces vallées non pas par de l'eau liquide mais par des laves très fluides (Leverington, 2011). La plupart de ces vallées débouchent sur les plaines de l'hémisphère nord (Figure 2-3a) et si l'eau liquide est bien la responsable des vallées de

débâcles, il a pu se former un océan boréal sur Mars il y a environ 3 milliards d'années (Figure 2-3b). Plusieurs indices supportent la présence de cet océan. Ils sont de nature géomorphologiques, avec par exemple la présence de lignes de rivages (Perron *et al.*, 2007), et géophysiques via les données obtenues par le radar MARSIS qui indiquent que le sous-sol actuel est constitué de dépôts sédimentaires de faible densité et/ou de grandes quantités de glace d'eau (Figure 2-3b) (Mouginot *et al.*, 2012).

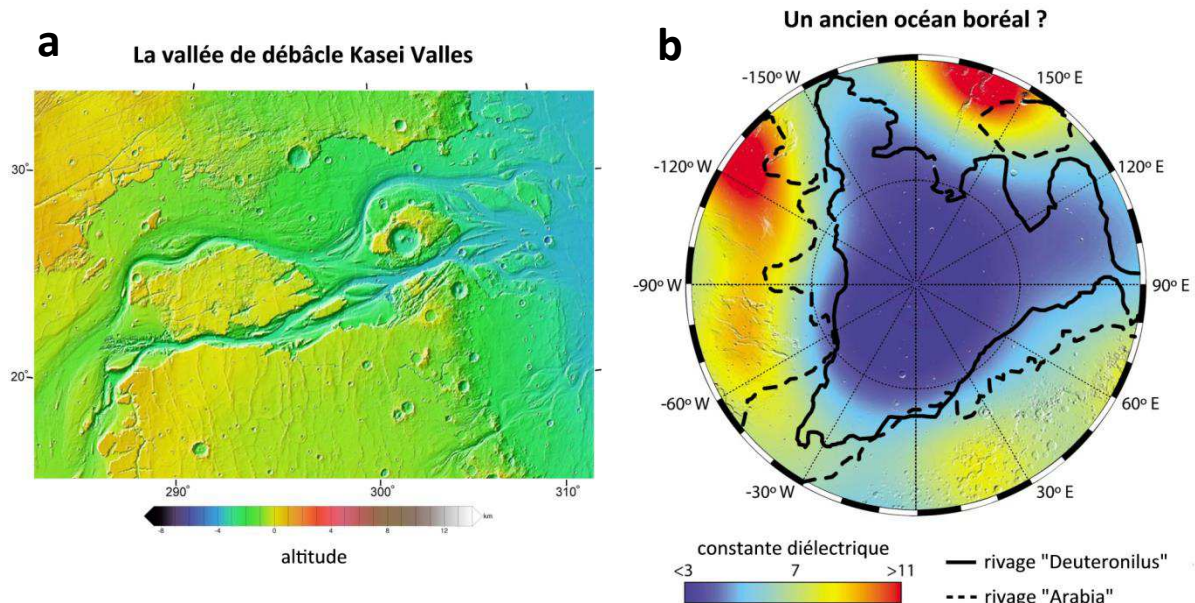


Figure 2-3 : (a) Carte topographique de la vallée de débâcle Kasei Valles (crédits : NASA/JPL/MOLA). Cette vallée, comme plusieurs autres vallées de débâcle, débouche sur les basses plaines de l'hémisphère nord (cf. Figure 1-5). (b) Carte de la constante diélectrique de l'hémisphère nord sur laquelle ont été rapportées les possibles lignes de rivage d'un éventuel océan boréal (Mouginot *et al.*, 2012).

Cependant, il existe encore de nombreuses zones d'ombre sur la durée de ces événements impliquant l'eau liquide à l'Hespérien et les conditions atmosphériques qui ont permis leur occurrence. En effet, les terrains Hespériens montrent une forte baisse de l'érosion par rapport au Noachien, et une altération des roches par l'eau très limitée, comme en témoigne leur abondance en olivine, un minéral facilement altérable en conditions humides (Koeppen et Hamilton, 2008; Stopar *et al.*, 2006).

Des traces locales de la présence d'eau en surface existent à l'Hespérien sous la forme de dépôts de sulfates. Dès la fin du Noachien, l'altération des roches volcaniques par l'eau liquide n'aurait donc plus donné des phyllosilicates mais des sulfates (Bibring *et al.*, 2006). Ce changement de mode d'altération proviendrait de la dissolution dans d'eau de dioxyde de soufre (SO₂) émis par l'activité volcanique, ce qui a rendu l'eau plus acide.

Des dépôts de sulfates ont également pu se former par évaporation directe de cette eau acide et soufrée. Si la cause du changement de teneur en soufre des éruptions entre le Noachien et l'Hespérien est encore largement inconnue (Gaillard *et al.*, 2013), de même que le degré d'oxydation du soufre (H_2S ou SO_2 ?), il est clair que cet élément a joué un rôle majeur dans l'atmosphère et à la surface de Mars à l'Hespérien. Aujourd'hui, ces sulfates (tels que le gypse ou la jarosite) sont détectés dans plusieurs régions, depuis l'orbite par les spectro-imageurs principalement dans Valles Marineris (sous forme de dépôts stratifiés) et autour de la calotte polaire nordique (sous forme de dunes), mais également par les robots et atterrisseurs qui ont effectué des analyses de sol et de roches (dans le régolithe et la poussière, et dans des veines minérales) (Gaillard *et al.* (2013) et références associées).

L'Hespérien marque un tournant pour les conditions environnementales de Mars. À partir de cette période, l'eau liquide est devenue plus rare en surface et son pH est passé de neutre (pendant le Noachien) à acide comme l'attestent les dépôts de sulfates. Séjourant moins longtemps à la surface, l'eau liquide s'est évaporée ou a percolé dans le sol, donnant lieu à la formation de sulfates (Figure 2-4) (Squyres *et al.*, 2004) et d'autres minéraux évaporitiques comme les halites (NaCl) (Bridges et Grady, 1999). Mis à part la formation de ces minéraux, les faibles taux d'érosion et d'altération des roches indiquent que le climat s'est refroidi : Mars est progressivement devenue une cryosphère, c'est à dire un environnement où l'eau est surtout présente à l'état solide. Preuve de ce refroidissement, la présence de glaciers datant de la fin de l'Hespérien sous les tropiques martiens (Head *et al.*, 2004), ou encore les données topographiques de l'instrument MOLA révélant les traces d'un dépôt de glace d'eau au pôle sud couvrant près de 2% de la surface de Mars à l'Hespérien (Head et Pratt, 2001). L'eau liquide n'était probablement présente en abondance à l'Hespérien qu'en sous-sol, libérée lors d'épisodes d'inondations catastrophiques déclenchées par des impacts ou du volcanisme. Enfin, ces événements ont été accompagnés et/ou en partie causés par le déclin progressif de l'atmosphère depuis la fin du Noachien, via les processus d'échappement atmosphériques et de stockage du CO_2 ou de la vapeur d'eau dans le sol, respectivement sous forme de carbonates ou de glace (Lammer *et al.*, 2013).

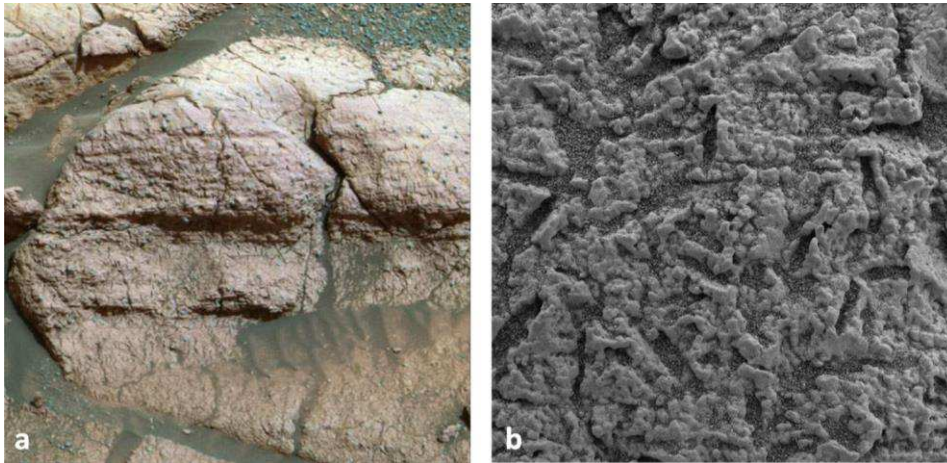


Figure 2-4 : (a) Le rocher stratifié "El Capitan", analysé par le robot Opportunity en 2004 dans Meridiani Planum, fait partie d'un affleurement riche en sulfates (de fer, de magnésium et de calcium). La vue fait environ 40 cm de large. (b) Vue rapprochée du rocher (3 cm de large) : on constate la présence de dépressions en forme de bâtonnets, appelées "vugs", qui attestent de la formation de cristaux de sels aujourd'hui dissous mais qui ont imprimé leur forme dans la roche. Le rocher "El Capitan" se serait formé par précipitation de sels, dont les sulfates, lors de l'évaporation d'une étendue d'eau liquide (Squyres 2004). (crédits : NASA/JPL-Caltech/USGS)

2.2.1.4. L'Amazonien (de -3,0 Ga à aujourd'hui)

La transformation de la planète Mars en une cryosphère, amorcée à l'Hespérien, s'est finalisée lors de l'Amazonien. Cette dernière période couvre les deux tiers de l'histoire géologique de Mars jusqu'à aujourd'hui. En raison de conditions le plus souvent froides et arides et de la baisse de l'activité volcanique par rapport aux périodes précédentes, la grande majorité de la surface de Mars a peu évolué depuis 3,0 milliards d'années. Les signes d'activités les plus notables sont dus à l'action du vent et de la glace d'eau.

Durant l'Amazonien, Mars n'a pas connu de grands événements renouvelant sa surface (cratères d'impacts fréquents ou épanchement de laves) contrairement aux périodes précédentes. En revanche, les roches affleurant en surface ont été érodées par 3 milliards d'années de vent, ce qui a contribué à fragmenter en plus petits grains les roches les moins dures et à réorganiser régulièrement les grains et la poussière à la surface (Sullivan *et al.*, 2005). Les champs de dunes et la poussière martienne, que l'on retrouve partout à la surface de Mars, attestent de l'action du vent pendant l'Amazonien.

La glace d'eau joue également un rôle de premier plan à la surface durant l'Amazonien. Notons tout d'abord la présence de glace d'eau sous la surface, des hautes jusqu'aux moyennes latitudes. Cette eau a été détectée par de multiples voies : par le spectromètre à neutrons de la sonde Mars Odyssey en 2002 (Figure 2-5) (Feldman *et al.*,

2004), par le radar MARSIS de Mars Express (Figure 2-3b) (Mouginot *et al.*, 2012), dans le visible et proche-infrarouge par la sonde Mars Reconnaissance Orbiter dans de jeunes cratères d'impacts (Byrne *et al.*, 2009) ou sous la forme de cratères à éjectas lobés (Plaut *et al.*, 2009), puis confirmée *in situ* par l'atterrisseur Phoenix en 2008 (Figure 2-5) (Smith *et al.*, 2009).

Par ailleurs, les dépôts de glace d'eau en surface, amorcés dès la fin de l'Hespérien, se sont poursuivis durant tout l'Amazonien. N'ayant pas de satellite massif lui permettant de stabiliser son obliquité³ (comme la Lune pour la Terre), Mars a vu son obliquité varier grandement, et il y a 89% de chance qu'elle ait atteint 60° depuis 3 milliards d'années (Laskar *et al.*, 2004). Or, au delà d'une obliquité de 54°, l'insolation des pôles est plus importante que celle de l'équateur. Sur Mars, de telles valeurs d'obliquité ont pu conduire au dépôt de glace d'eau à des latitudes très basses. C'est effectivement ce qui est observé entre 50°N et 30°N avec de multiples traces géologiques de glaciation (Madeleine *et al.* (2009) et références incluses), et même des glaciers encore présents aujourd'hui mais sous une faible couche de régolithe (Forget *et al.*, 2006). Enfin, le dépôt de glace d'eau s'effectue aussi sur les calottes polaires, sous la forme d'une fine stratigraphie de couches de glaces et de poussières, retraçant l'histoire climatique des derniers millions d'années (Milkovich et Head, 2005).

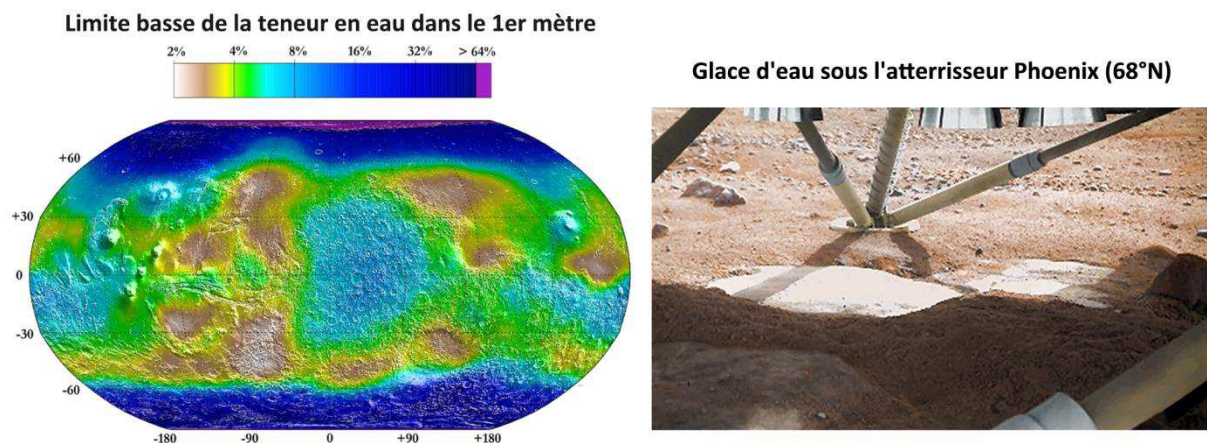


Figure 2-5 : À gauche, carte établie en 2004 grâce au spectromètre à neutrons de la sonde Mars Odyssey et montrant la probable teneur en eau du 1^{er} mètre du sol martien (Feldman *et al.*, 2004). À droite : glace d'eau observée *in situ* sous l'atterrisseur Phoenix en 2008, dégagée des quelques centimètres de régolithe qui la recouvraient par le souffle des rétrofusées lors de l'atterrissage dans Vastitas Borealis (à 68°N). (crédits : NASA/JPL/LANL/UA/MPS/M. Di Lorenzo et K. Kremer)

³ L'obliquité d'une planète est l'angle entre son axe de rotation et le plan de son orbite autour du Soleil. Cet angle est responsable de la succession des saisons lors de la révolution de la planète autour du Soleil.

Quant à l'eau liquide, son existence en surface est extrêmement rare durant l'Amazonien. Si quelques très rares vallées ramifiées sont observées sur les flancs de certains volcans (Fassett et Head Iii, 2008), leur mode de formation est incertain car il pourrait s'agir de laves fluides (Carr et Head III, 2010). Beaucoup plus répandues à la surface de Mars, certaines ravines ou coulées, larges de quelques mètres et longues de plusieurs centaines de mètres, souvent observées sur les pentes de cratères d'impacts, pourraient avoir été formées par des écoulements sporadiques de saumure, c'est à dire une eau liquide très salée ayant une température de solidification plus basse que la température martienne actuelle (Figure 2-6) (Goldspiel et Squyres, 2011; Martinez et Renno, 2013). Cette saumure pourrait provenir d'aquifères situés en sous-sol qui relâcheraient épisodiquement l'eau formant les ravines. Notons que le terme "ravines" ("gullies" en anglais) désigne aussi une multitude d'autres formations sur Mars, obtenues via la fonte de glaces d'eau ou de givre de CO₂. Enfin, la détection de sel de perchlorate (MgClO₄) dans le régolithe martien par l'atterrisseur Phoenix (Hecht *et al.*, 2009), et récemment par le robot Curiosity (Archer *et al.*, 2013), indique que des films mono-moléculaires d'eau liquide pourraient exister sous moins d'un mètre dans le sol à la surface de grains (Martinez et Renno, 2013; Möhlmann, 2004). Cette eau "liquide", beaucoup plus discrète mais étendue dans le régolithe au niveau global, pourrait jouer un rôle non négligeable dans le régolithe (formation de carbonates, comme ceux détectés par Phoenix (Boynton *et al.*, 2009), mais aussi oxydation, cf. § 2.4.3).

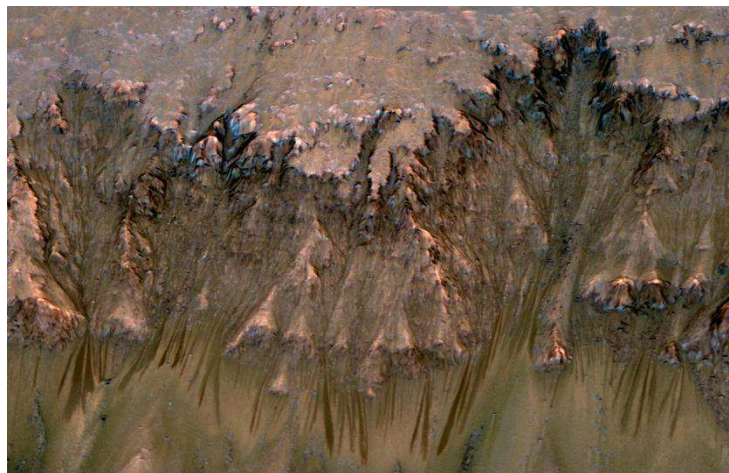


Figure 2-6 : Coulées saisonnières sur le flanc d'un cratère d'impact, photographiées par la caméra HiRISE de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter. Ces coulées sombres sont larges de 0,5 à 5 mètres et apparaissent dans certains cratères de l'hémisphère sud de Mars. Elles se développent progressivement au cours des saisons chaudes et disparaissent lors des saisons froides et pourraient être dues à des saumures (McEwen *et al.*, 2011). (crédits : NASA/JPL-Caltech/Univ. of Arizona)

Concernant l'activité volcanique durant l'Amazonien, elle est 10 fois moins intense qu'à l'Hespérien, mais plusieurs indices attestent d'une activité récente il y a quelques millions d'années (Neukum *et al.* (2004): datations de certaines coulées volcaniques, McSween *et al.* (2002): datation de météorites martiennes, Niles *et al.* (2010): analyse du CO₂ atmosphérique par Phoenix). À l'échelle des temps géologiques, le volcanisme est donc peut-être toujours actif sur Mars, mais aucune source de chaleur liée à une éventuelle activité volcanique n'a été détectée ces dernières années.

Enfin, l'atmosphère martienne, sans protection magnétique contre le vent solaire, a poursuivi son échappement progressif jusqu'à son état actuel, connaissant quelques variations de pression dues à la sublimation/condensation du CO₂ lors des changements d'obliquité (Armstrong *et al.*, 2004). La diminution de la densité atmosphérique a permis à davantage de particules énergétiques de pénétrer dans l'atmosphère, jusqu'à la surface. D'autre part la faible densité de CO₂ atmosphérique autorise les rayons ultraviolets (jusqu'à 190 nm) à pénétrer dans l'atmosphère où leur interaction avec la vapeur d'eau (présente à l'état de trace) conduit à la production de peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Ce gaz, aux propriétés oxydantes, peut aussi être produit lors de tempête ou de tourbillons de poussière, phénomènes fréquents lors de l'Amazonien. Le H₂O₂ diffusant à la surface, ainsi que d'autres processus, provoquent l'oxydation superficielle des roches (cf. § 2.4.3). Ce mécanisme, actif depuis sans doute 3 milliards d'années, est à l'origine de la formation d'une couche d'oxyde de fer anhydre qui a peu à peu donné à la planète Mars sa couleur orange-rouge actuelle (Bibring *et al.*, 2006).

2.2.2. Quelles sont les implications de cette histoire géologique pour la matière organique sur Mars ?

Quelles sont les implications de cette histoire géologique pour la matière organique à la surface de Mars ? Quand et comment les molécules organiques ont-elles pu être produites ou apportées sur Mars et dans quels réservoirs ont-elles pu être concentrées et conservées jusqu'à aujourd'hui ?

Le scénario du "Grand Tack" (Walsh *et al.*, 2012), expliquant la faible masse de Mars, suggère aussi que la planète s'est formée à partir d'objets riches en composés volatiles (Brasser, 2013), et il y a de forte chance que ces objets aient été proportionnellement riches en molécules organiques. Lors de l'accrétion de Mars, sous l'effet des hautes températures, la plupart des molécules a très probablement été détruite mais le magma a pu s'enrichir en carbone (Hazen *et al.*, 2013). Or, **la cristallisation du magma peut conduire à la précipitation du carbone en composés organiques**

d'origine abiotique dont la présence a été constatée dans plusieurs météorites martiennes (Steele *et al.*, 2012) (cf. § 2.3.4). Lors de la formation de la croûte au Pré-Noachien, ainsi que lors d'éruptions volcaniques avec épanchement de lave qui ont eu lieu tout au long de l'histoire de Mars, en particulier à l'Hespérien, des molécules organiques ont pu être synthétisées par cette voie. Les roches d'origine magmatique (composées de pyroxène, plagioclase, olivine etc.) pourraient donc constituer un réservoir de molécules organiques sur Mars.

Dès que l'accrétion de Mars a pris fin et que la croûte s'est refroidie, la surface a pu recevoir un flux important de composés organiques délivrés par les impacts de gros objets (astéroïdes, comètes) mais surtout via le flux de micrométéorites et de poussières, alimentant à la fois l'atmosphère et la surface (cf. § 2.3). Si les impacts avec de gros objets se sont limités au Pré-Noachien et au Noachien, le flux de micrométéorites et de poussières a constitué une source majeure tout au long de l'histoire de Mars, jusqu'à aujourd'hui.

Outre ces apports exogènes, des processus de synthèse de molécules organiques ont pu avoir lieu directement sur Mars.

L'atmosphère primitive, surtout si elle a été riche en hydrogène ou en composés réduits, a pu permettre une synthèse très efficace de molécules organiques, activée par le rayonnement ultraviolet du Soleil ou d'éventuelles décharges électriques (cf. § 2.3.2), allant peut-être jusqu'à la formation d'aérosols organiques similaires à ceux observés sur Titan (cf. § 1.2). De plus, si en même temps que ces synthèses atmosphériques, l'eau liquide était présente en surface (ce qui a pu être le cas au moins par intermittence du Pré-Noachien à l'Hespérien), cela a pu enrichir la diversité des molécules organiques produites (cf. § 2.3.2).

Par ailleurs, du fait de l'activité volcanique intense qu'a connue la planète Mars, la présence de **synthèses hydrothermales** de molécules organiques est possible (cf. § 2.3.3). Les indices minéralogiques d'une activité hydrothermale passée sur Mars sont de plus en plus nombreux. Ainsi, dans certains cratères datant du Pré-Noachien ou du Noachien, les minéraux identifiés (silice, serpentine, illite, smectites etc.) témoignent de températures de synthèse allant jusqu'à 400°C (Ehlmann *et al.*, 2011) (cf. § 2.3.3).

Enfin, malgré les incertitudes sur les conditions de surfaces, l'habitabilité de Mars semble avoir été possible au Noachien et peut-être dès le Pré-Noachien, au moins en sous-sol, au contact des environnements hydrothermaux évoqués ci-dessus. Une éventuelle vie martienne a donc pu émerger et/ou se développer, et conduire à la **production de molécules organiques d'origine biologique** (cf. § 2.3.5).

Le Pré-Noachien et le Noachien ont sans doute été des périodes très riches en matière d'apports exogènes et de synthèses endogènes de molécules organiques sur Mars.

Les molécules organiques produites par ces sources potentielles ont pu être mobilisées et concentrées par l'eau liquide dont la présence sur Mars est avérée à l'époque du Noachien. Les écoulements d'eau liquide en surface (vallées ramifiées etc.) ont pu permettre l'extraction (dans le cas des apports météoritiques) ou la solubilisation (dans le cas des synthèses atmosphériques) et le transport des molécules organiques vers les étendues d'eau liquide (lacs, mers ou océan ?) ou dans le sous-sol, où elles ont pu être concentrées.

Les principaux environnements ayant pu concentrer les molécules organiques au Noachien pourraient être :

- **Les environnements sédimentaires**, fluviaux, lacustres ou marins : les phyllosilicates en particulier ont pu concentrer et préserver les molécules organiques dans ces environnements (cf. Figure 2-2).

Du fait de leur structure en feuillets, ces minéraux offrent une grande surface d'adsorption aux molécules organiques à la fois sur les bords des grains, mais aussi à l'intérieur, dans l'espace interfoliaire (cf. Figure 3-16). Ainsi, sur Terre, les phyllosilicates de type smectites jouent un rôle fondamental dans l'enfouissement et la préservation de la matière organique dans les bassins sédimentaires (Kennedy *et al.*, 2002) : la concentration en molécules organiques dans ces environnements est corrélée linéairement avec la surface spécifique des minéraux, donc avec la teneur en phyllosilicates. Enfin, les environnements sédimentaires permettent un enfouissement rapide des molécules organiques et favorisent leur conservation (Hedges et Keil, 1995).

Les carbonates, souvent associés aux phyllosilicates (Ehlmann *et al.*, 2008), préservent aussi les molécules organiques mais dans une moindre mesure en raison de leur plus faible surface spécifique (Farmer et Des Marais, 1999).

- **Les environnements hydrothermaux** et leurs dépôts riches en silice, ou en minéraux d'altération de type argiles, carbonates, serpentine ont pu concentrer la matière organique. Par exemple, les carbonates prélevés au niveau de sources hydrothermales terrestres contiennent ~0,6 % de carbone organique (Bradley *et al.*, 2009; Kelley *et al.*, 2005).

Les sources de molécules organiques évoquées ci-dessus restent valables pour l'Hespérien, mais les changements globaux survenus à cette époque ont certainement diminué leur productivité et surtout modifié les environnements dans lesquels ces molécules ont pu être formées et se concentrer :

- Les conditions climatiques ne permettant plus des écoulements d'eau aussi importants qu'au Noachien, les environnements sédimentaires ont décliné, au profit d'**environnements évaporitiques**. Les sulfates et halites formés à l'Hespérien dans des conditions évaporitiques sont susceptibles de préserver des molécules organiques. C'est le cas sur Terre où les molécules organiques présentes dans les environnements évaporitiques sont piégées lors de la formation des cristaux et peuvent être préservées durant plusieurs millions d'années (Aubrey *et al.*, 2006). Ainsi, Aubrey *et al.* (2006) ont suggéré que des acides aminés piégés dans des sulfates auraient, sur Mars, un temps de demi-vie lié au processus de décarboxylation de plusieurs milliards d'années.
- Enfin, si l'eau liquide est devenue plus rare en surface lors de l'Hespérien, l'activité volcanique régnant à cette époque indique que les conditions étaient probablement toujours réunies pour l'existence d'**environnements hydrothermaux**, produisant des molécules organiques abiotiques ou biotiques dans le cas de la présence de formes de vie.

Lors de l'Amazonien, du fait de la diminution de l'activité interne, la production des sources endogènes de molécules organiques a vraisemblablement fortement chuté. Les sources hydrothermales ou biologiques ont pu perdurer en sous-sol, dans des environnements hydrothermaux plus rares et/ou plus profonds qu'auparavant, ou encore plus hypothétiquement dans des aquifères pouvant abriter des formes de vie. Notons que l'émission de concentrations variables de méthane dans l'atmosphère, dont la détection est très discutée (Chassefière, 2009; Formisano *et al.*, 2004; Krasnopolsky *et al.*, 2004; Lefèvre et Forget, 2009; Mumma *et al.*, 2009; Villanueva *et al.*, 2013; Zahnle *et al.*, 2011), pourrait être liée, entre autres hypothèses, à une activité hydrothermale ou à des formes de vie méthanogènes. Mais en l'absence d'autres indices, il ne s'agit ici que de spéculations.

Les sources endogènes déclinant, la source majeure de molécules organiques à la surface de Mars durant l'Amazonien a donc été le **flux exogène**, via les impacts de micrométéorites et météorites (cf. § 2.3).

Etant donné le très faible remodelage de la surface et le climat froid et aride durant l'Amazonien, les molécules organiques apportées par le flux exogène ont pu s'accumuler dans deux réservoirs principaux :

- Principalement dans le **régolithe**, désignant la couche de sol meuble constituée de poussières et de roches non consolidées, produites par les impacts météoritiques et par l'érosion.

Les analyses effectuées par les robots Spirit et Opportunity révèlent un régolithe composé de 70 à 85% de minéraux d'origine magmatique (olivine, pyroxènes, feldspaths) et de 15 à 30% de minéraux d'altération (oxydes de fer, sulfate, silice, argiles) (Figure 2-7) (McSween *et al.*, 2010). Ce sol meuble, globalement réparti, reçoit donc la majeure partie du flux exogène de molécules organiques depuis 3 milliards d'années (cf. § 2.3.1.3). Les impacts météoritiques et l'activité éolienne concourent à l'enfouissement du matériau du régolithe, ou à l'excavation de matériau nouveau.

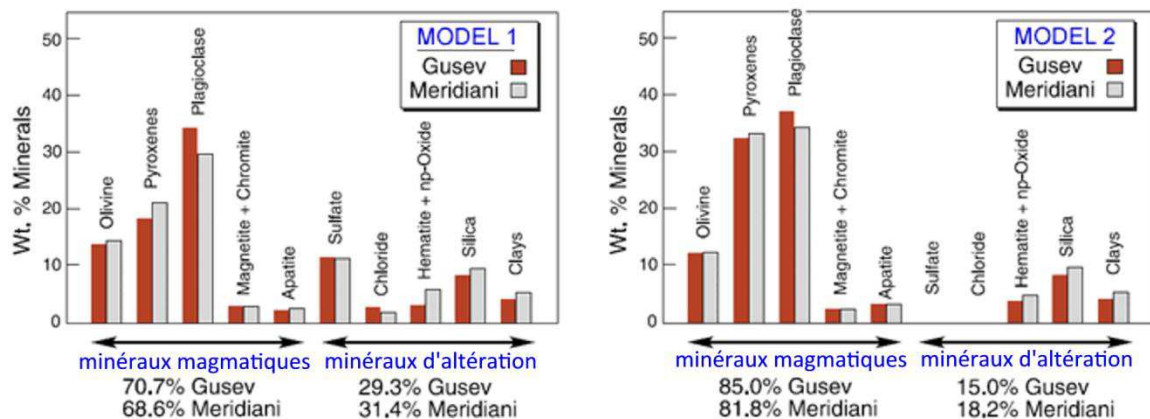


Figure 2-7 : Minéralogie moyenne du régolithe martien modélisé par McSween *et al.* (2000) à partir des données mesurées par les instruments des robots Spirit (dans le cratère de Gusev) et Opportunity (dans la plaine de Meridiani). Les abondances résultant des modèles 1 et 2 encadrent les valeurs moyennes réelles (McSween *et al.*, 2010).

- Mais aussi, dans les **dépôts de glace d'eau** abondants en surface ou proche sous-surface lors de l'Amazonien, tels que les calottes polaires ou encore les glaciers tropicaux.

Ces dépôts, se formant et se sublimant au gré des changements d'obliquité de la planète lors de l'Amazonien ou restant préservés sous une couche de quelques centimètres de régolithe, ont pu eux aussi recevoir et stocker une quantité significative de molécules organiques apportées par le flux exogène. D'autre part, cet environnement pourrait être le meilleur connu à ce jour où chercher des traces de vie passée ou présente sur Mars (McKay, 2010).

Suite à la baisse de l'activité interne et au changement climatique global qu'a connu la planète, les molécules organiques apportées lors de l'Amazonien, de même que celles présentes dans les roches plus anciennes, ont été soumises durant cette longue période à

des conditions froides et à un métamorphisme faible ou inexistant, favorisant leur préservation, mais aussi à des conditions environnementales propres à la nature de l'atmosphère et du sol martien, susceptibles d'induire leur évolution. Ces conditions environnementales sont :

- le flux de **particules énergétiques**, lié à la perte du champ magnétique et à l'érosion de l'atmosphère (cf. § 2.4.1),
- le **flux UV**, étendu jusqu'à 190 nm, conséquence également de l'érosion de l'atmosphère (cf. § 2.4.2),
- et l'apparition de **conditions oxydantes** dans le sol, induites par ces sources de rayonnements (cf. § 2.4.3).

Une chronologie de l'histoire de Mars faisant apparaître les sources, réservoirs et puits ou processus d'évolution de molécules organiques que nous venons d'identifier est présentée Figure 2-26 (page 91). Il nous faut maintenant préciser quelles sont les molécules organiques qui ont pu être apportées ou produites sur Mars. D'autre part, quelle est l'influence des conditions environnementales (particules énergétiques, UV, oxydants) sur leur évolution chimique à la surface ? Ces questions sont l'objet des paragraphes suivants.

La nature et la quantité des molécules organiques apportées par les sources sont discutées au paragraphe 2.3, et les processus d'évolution liés aux conditions environnementales sont précisés au paragraphe 2.4. Enfin, un bilan des interactions entre les sources, réservoirs et puits de molécules organiques à la surface de Mars est présenté au paragraphe 2.5.

2.3. Molécules organiques potentiellement apportées ou produites à la surface de Mars

Durant toute son histoire, la planète Mars a pu connaître des sources exogènes et endogènes de molécules organiques. Quels sont les mécanismes à l'origine de ces sources, et surtout quelles sont la nature et la quantité des molécules apportées ?

2.3.1. Origine exogène

Comme tous les corps du système solaire, la surface de Mars reçoit continuellement de la matière en provenance du milieu interplanétaire sous la forme de poussières interplanétaires, micrométéorites, météorites ou comètes. Or, comme nous

l'avons évoqué au chapitre 1 (cf. § 1.1.2.1 et Figure 1-1), ces objets contiennent des molécules organiques et constituent donc une source active tout au long de l'histoire géologique de Mars, quelles que soient les conditions environnementales à la surface.

On distingue, en fonction de leur taille (Rubin et Grossman, 2010) :

- Les poussières interplanétaires (ou IDPs pour Interplanetary Dust Particles) qui sont des particules de moins de 10 μm , parfois agrégées en structures de moins de 100 μm . Ce sont des vestiges de grains interstellaires ou des fragments de comètes ou d'astéroïdes, circulant dans l'espace interplanétaire. Sur Terre, elles sont principalement récoltées dans la stratosphère.
- Les micrométéorites qui sont des météorites de 10 μm à 2 mm, fragments d'astéroïdes ou de comètes. Sur Terre, elles sont récoltées principalement dans les glaces de l'Antarctique.
- Les météorites sont tous les objets plus gros que 2 mm, provenant de l'éjection de matériau d'astéroïdes, de corps protoplanétaires ou planétaires.
- Enfin, de plus gros objets tels que les comètes ou astéroïdes avec des diamètres pouvant aller jusqu'à la dizaine de kilomètres peuvent aussi atteindre les surfaces planétaires.

2.3.1.1. Nature et abondance des molécules apportées par les sources exogènes

Plus de 160 molécules sont détectées dans le milieu interstellaire, dont la plupart sont des molécules carbonées (Henning et Salama, 1998; Smith, 2011). Les grains de poussière interstellaire, sont à la fois les réacteurs et les hôtes de ces molécules organiques. Les objets les plus primitifs du système solaire (comètes, astéroïdes etc.) sont issus de l'accrétion de ces grains et de gaz qui constituaient la nébuleuse protosolaire, et ont donc hérité de leur chimie organique (Cottin *et al.*, 1999; Greenberg, 1993). Après leur accrétion, ces objets ont été soumis à des conditions physico-chimiques différentes en fonction de leur évolution à l'intérieur du système solaire (température, pression, rayonnement, altération aqueuse, minéraux etc.). La nature et l'abondance des molécules organiques qu'ils contiennent diffèrent donc en fonction de leur nature et de leur histoire.

Comètes et astéroïdes

Les comètes et astéroïdes sont donc des objets riches en matière organique. Le faible albédo de leur surface serait dû en partie à la présence de carbone amorphe et/ou de matière organique complexe (Cruikshank et Khare, 1999). L'observation de l'atmosphère des comètes indique la présence de plus de 50 composés volatils, dont des composés carbonés tels que CO, CH₄, C₂H₂, HCN, CH₃OH ou H₂CO (Bockelée-Morvan *et al.*,

2004; Mumma et Charnley, 2011). La production de plusieurs de ces composés dans la coma s'expliquerait entre autres par la dégradation de matière organique constituant les grains de poussières éjectés par la comète. La teneur en matière organique de ces grains est estimée à 19% en masse (Botta et Bada, 2002; Greenberg, 1993). La composition chimique des grains issus de la comète de Halley, a été analysée *in situ* par le spectromètre de masse PUMA sur la sonde Vega 1 en 1986 (Figure 2-8). Les spectres de masse obtenus révèlent la présence de molécules organiques de masses élevées, au moins jusqu'à 162 unités de masse atomique (Kissel et Krueger, 1987). Si la nature de cette matière organique est encore inconnue, des travaux en laboratoire permettent de proposer des structures macromoléculaires de type polyoxyméthylène ($[-CH_2-O-]_n$), poly-HCN ou hexaméthylènetétramine ($C_6H_{12}N_4$) par exemple (Cottin et Fray, 2008). La mise en orbite de la sonde Rosetta autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko en 2014, suivie par l'atterrissage du module Philae sur le noyau de la comète, devrait apporter davantage d'informations sur la nature et l'abondance des molécules organiques présentes dans les comètes.

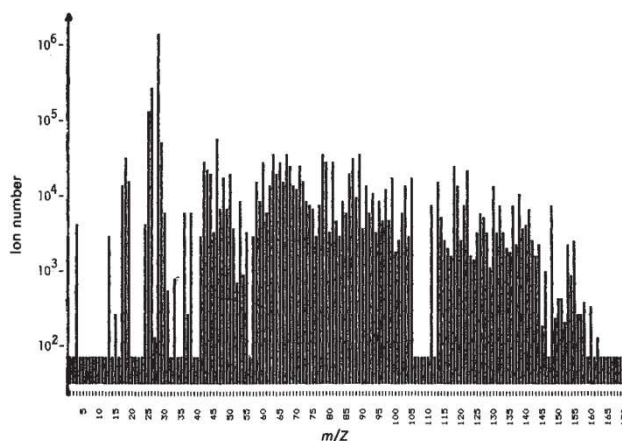


Figure 2-8 : Spectre de masse cumulé de 43 mesures effectuées par l'instrument PUMA-1 sur la sonde Vega 1 lors de son survol de la comète de Halley en 1986. Des ions moléculaires sont détectés jusqu'à 162 unités de masse atomique. Ces données sont en accord avec la présence de petites molécules (HCN, CH_3CN , H_2CO etc.) mais indiqueraient aussi la présence de macromolécules de nature encore inconnue (Cottin *et al.*, 1999; Kissel et Krueger, 1987).

Météorites

Les météorites sont des fragments d'astéroïdes ou de comètes qui ont atteint la surface de Terre. La composition de ces objets est donc principalement déduite de leur analyse en laboratoire. L'analyse des chondrites carbonées (CC) (représentant 4,6% des météorites tombant sur Terre) (Bischoff et Geiger, 1995), les météorites les plus riches en matière organique (~2,5% de carbone en masse), révèle qu'elle y est majoritairement

présente (de 75 à 99%) sous forme d'une matrice moléculaire insoluble dans les solvants classiques. Les 1 à 25% restant constituant des molécules solubles (Gilmour *et al.*, 2003).

La matière organique insoluble aurait une structure macromoléculaire composée d'unités aromatiques très substituées reliées entre elles par des chaînes aliphatiques courtes et ramifiées (Figure 2-9) (Derenne et Robert, 2010). Les unités aromatiques seraient composées de noyaux benzéniques substitués par des groupements alkyls et/ou d'hétérocycles aromatiques contenant de l'azote et du soufre. L'oxygène serait particulièrement impliqué dans les liaisons (éther ou esters) entre les unités aromatiques.

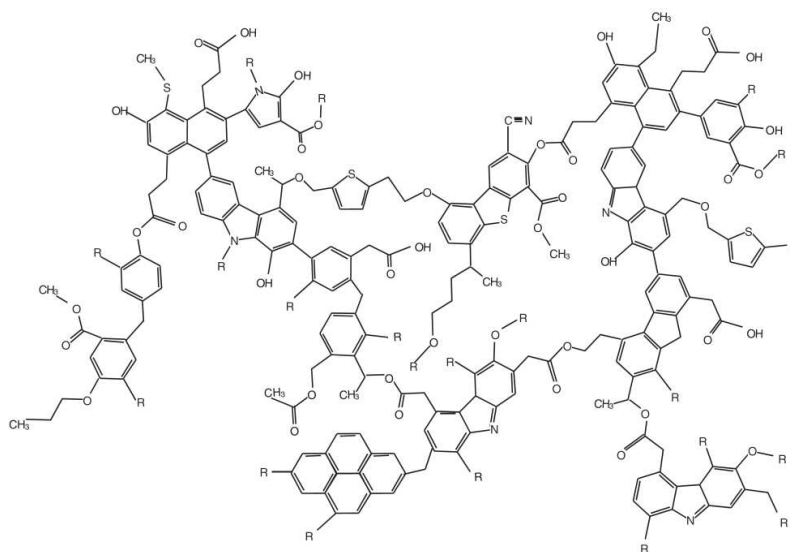


Figure 2-9 : Modèle de la structure moléculaire de la matière organique insoluble présente dans la météorite de Murchison, déduite d'analyses élémentaires et moléculaires (R = groupement organique) (Derenne et Robert, 2010).

Quant à la fraction soluble, elle est constituée d'un mélange de molécules organiques telles que des acides carboxyliques, des hydrocarbures linéaires (alcanes) et aromatiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP), des acides aminés, des alcools, des cétones, des amines, ou encore des hétérocycles azotés (Botta et Bada, 2002; Pizzarello *et al.*, 2006; Sephton, 2002). La Figure 2-10 présente l'abondance de quelques-unes de ces molécules dans trois météorites différentes ayant fait l'objet d'analyses approfondies (Pizzarello *et al.*, 2006; Pizzarello *et al.*, 2008). La minéralogie de ces trois météorites, Murchison, Tagish Lake et GRA 95229, indique qu'elles sont issues de trois corps parents (astéroïdes ou protoplanètes etc.) différents (on les classe respectivement dans les catégories CM, C2 et CR). On constate que les abondances absolues et relatives des composés indiqués Figure 2-10 varient significativement d'une météorite à une autre, probablement en raison de leurs histoires particulières. Néanmoins, la Figure 2-10 montre

que les composés solubles les plus abondants sont soit les acides carboxyliques, soit les acides aminés. Notons que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) font également partie du trio des plus abondants car dans certaines autres chondrites de type CM (par exemple Yamato 791198), ils peuvent représenter jusqu'à 80% en masse des extraits solubles (Botta et Bada, 2002; Naraoka *et al.*, 1988).

Parmi les molécules détectées dans les météorites, on compte en particulier plusieurs molécules d'intérêt prébiotique, indiquant que l'apport de matière organique exogène a pu contribuer à l'apparition de la vie sur Terre et peut-être ailleurs. Outre les acides aminés, principaux constituant des protéines, les chondrites carbonées contiennent aussi une grande diversité de bases azotées (Callahan *et al.*, 2011), dont certaines rentrent dans la composition de l'ADN et de l'ARN. Des molécules importantes pour la catalyse de réactions prébiotiques sont aussi détectées, comme l'urée dont la concentration à elle toute seule est de 250 nmol par gramme dans Murchison (cf. 3.2.1.2).

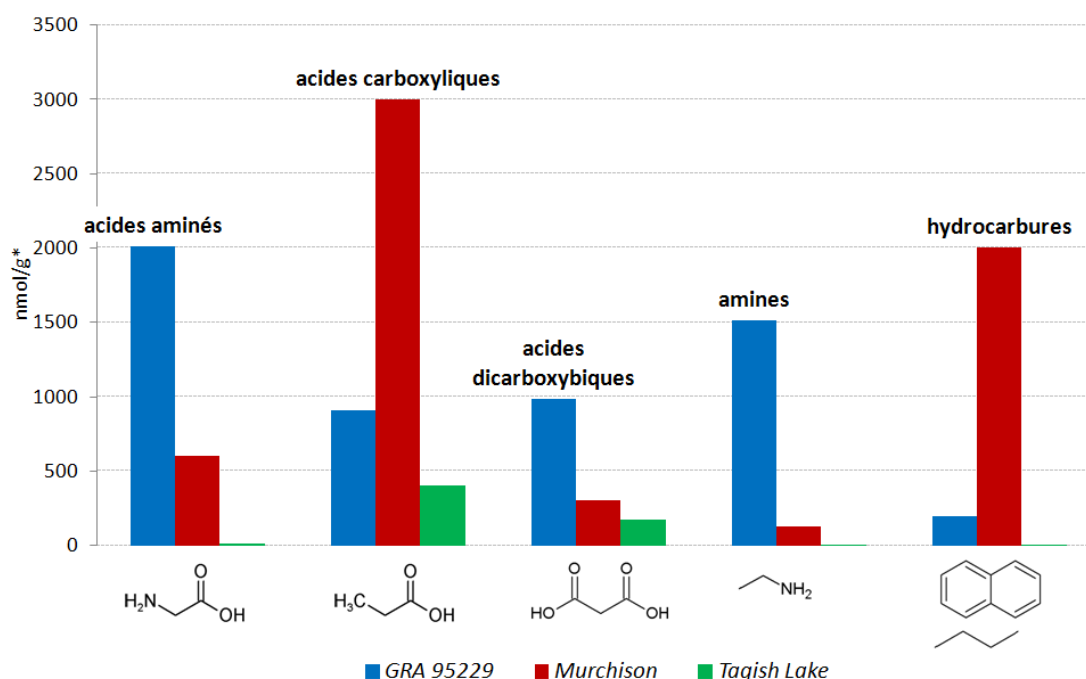


Figure 2-10 : Abondance de quelques unes des molécules les plus abondantes dans les météorites carbonées GRA 95229 (CR), Murchison (CM) et Tagish Lake (C2). Des structures moléculaires sont données à titre d'exemples. *nmol par gramme de météorite (Pizzarello *et al.*, 2006; Pizzarello *et al.*, 2008 et références incluses)

Les données présentées ci-dessus proviennent de la recherche ciblée de molécules particulières dans les météorites. Mais récemment, une analyse non-ciblée de la phase soluble de la météorite de Murchison a été réalisée à l'aide de techniques à ultra-haute résolution moléculaire (Schmitt-Kopplina *et al.*, 2010). Elle a révélé la très grande

diversité des molécules présentes dans la météorite, avec plusieurs dizaines de milliers de formules brutes pouvant correspondre à des millions de structures différentes.

Micrométéorites et poussières interplanétaires

Les micrométéorites classiques contiennent entre 0,8 et 2,5% en masse de carbone (Matrajt *et al.*, 2003; Maurette *et al.*, 2000). Mais certaines micrométéorites sont beaucoup plus riches en carbone que les météorites carbonées, avec des teneurs comprises entre 35 à 55 % en masse (Dobrica *et al.*, 2009) (on les nomme météorites ultra-carbonées ou UCAMM). La matière organique insoluble y est présente sous forme de globules, de surface graphitique, ou de matrice désorganisée assurant la cohésion des grains minéraux (cf. Figure 2-11). Pour certaines, des résultats récents montrent que cette matière organique pourrait être enrichie en azote (rapport N/C compris entre 0,05 et 0,15) et avoir une structure proche du nitrure de carbone (structure hétéroaromatique de carbone et d'azote) (Dartois *et al.*, 2013).

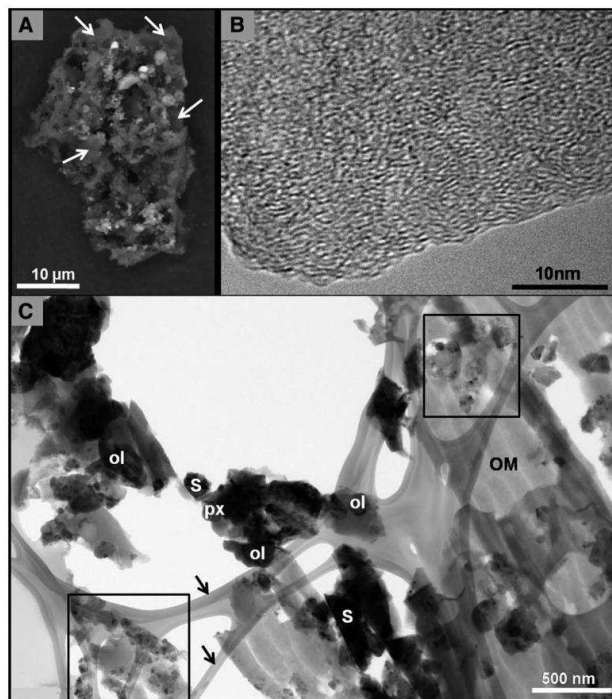


Figure 2-11 :

(A) Image au microscope électronique à balayage d'une micrométéorite ultra-carbonée (UCAMM). La matrice sombre, indiquée par les flèches, est riche en matière organique.

(B) Image au microscope électronique à transmission haute résolution (HRTEM) indiquant que la structure de cette matrice n'est pas graphitique mais constituée de matière organique désordonnée.

(C) Image au microscope électronique à transmission montrant que la matière organique est présente sous la forme d'une matrice liant les grains minéraux (flèches noires et « OM »).

(Duprat *et al.*, 2010)

L'analyse de la phase soluble des micrométéorites a permis de détecter des acides aminés, principalement l'acide α -aminoisobutyrique (AIB) et l'alanine (Maurette, 1998). Selon Maurette *et al.* (1998), l'AIB serait 10 fois plus concentré dans les micrométéorites

analysées que dans la météorite de Murchison mais Glavin *et al.* (2004) n'a pas pu le confirmer et n'a détecté de l'AIB que dans 5% des micrométéorites analysées. Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) sont également abondants et semblent plus diversifiés et substitués que dans les météorites (Clemett *et al.*, 1998).

Plus petites que les micrométéorites, les poussières interplanétaires seraient également très riches en matière organique. Elles contiennent en moyenne 12% en masse de carbone, ce qui peut représenter jusqu'à 90% en volume (Flynn *et al.*, 2004). Dans ces particules, la matière organique est présente sous forme (1) de films d'environ 100 nm recouvrant des grains minéraux, (2) de globules discrets de moins d'un micromètre, ou (3) de matrice de l'ordre du micromètre, liant les grains minéraux entre eux (Flynn *et al.*, 2003). La nature de cette matière organique serait proche de la phase insoluble des météorites. Son analyse par des techniques infrarouges ou rayons X indique qu'elle contient des structures aromatiques ($-C=C-$ et HAP), aliphatiques ($-CH_2-$), carbonyle ($C=O$) et nitrile ($-C\equiv N$) (Clemett *et al.*, 1993; Dobrica *et al.*, 2011; Flynn *et al.*, 2003; Flynn *et al.*, 2004; Matrajt *et al.*, 2013).

Enfin, ces dernières années la mission Stardust a permis d'effectuer un retour d'échantillon en grains cométaires, prélevés en 2004 par la sonde dans la queue de la comète Wild 2 puis ramenées sur Terre en 2006. L'analyse de ces grains montre qu'ils possèdent 1 à 37 % en masse de carbone. Deux amines et l'acide aminé glycine auraient été détectés, de même que des composés polycycliques aromatiques (Elsila *et al.*, 2009; Glavin *et al.*, 2008; Sandford *et al.*, 2006).

2.3.1.2. Flux des molécules apportées par les sources exogènes à la surface de Mars

Flux actuel

Le flux actuel d'objets incidents arrivant à la surface de la Terre a pu être mesuré par diverses techniques : pour les météorites, il serait de l'ordre de 10 tonnes par an sur toute la surface de la Terre, et pour les micrométéorites (entre 50 et 500 μm) le flux serait de l'ordre de 20000 tonnes par an, soit 2000 fois plus (Love et Brownlee, 1993; Maurette *et al.*, 2000). Quant aux poussières interplanétaires (en dessous de 40 μm) elles représenteraient 32000 tonnes par an selon les calculs d'Anders (1989). De plus, sachant que seules 4,6% des météorites sont riches en carbone (~2,5% de carbone dans les chondrites carbonées, seulement ~0,1% dans les autres) alors que les poussières et micrométéorites contiennent toutes entre 0,8 et 55% de carbone, il apparaît clairement que l'apport de matière organique via les plus petits objets sera largement supérieur. Notons que les poussières interplanétaires et les micrométéorites, par leur faible masse et leur

petite taille, peuvent être plus délicatement ralenties dans leur chute dans l'atmosphère que les météorites qui ont un risque plus élevé d'abrasion et de fragmentation (Anders, 1989).

Dans le cas de Mars, en raison de sa gravité plus faible et de son atmosphère moins dense, les objets incidents chutent plus lentement et sont moins sujets à l'échauffement et à l'abrasion que sur Terre. Flynn (1996) a ainsi calculé que les micrométéorites et poussières interplanétaires délivreraient une concentration dix fois plus importante de matière organique à la surface de Mars qu'à la surface de la Terre. Ce serait également le cas pour les météorites de 10 à 50 g qui pourraient atteindre la surface sans subir d'échauffement trop important et s'accumuler à la surface (Bland et Smith, 2000).

La Figure 2-12 illustre le flux de micrométéorites (entre 100 et 1000 μm) au sommet de l'atmosphère (traits pleins) de la Terre et de Mars. On constate que malgré un flux total au sommet de l'atmosphère légèrement plus faible pour Mars, le flux de micrométéorites parvenant à la surface sans avoir complètement fondu ($T < 1600$ K, température de fusion des silicates, traits pointillés) est presque trois fois plus grand que pour la Terre. Le flux de micrométéorites ayant subi des températures inférieures à 900 K lors de leur chute sur Mars, donc ayant conservé la majeure partie de sa matière organique, est estimé à $2,4 \times 10^9$ g an^{-1} . En supposant une teneur en carbone de 10%, le flux actuel de carbone micrométéoritique à la surface de Mars serait donc de $2,4 \times 10^8$ g an^{-1} .

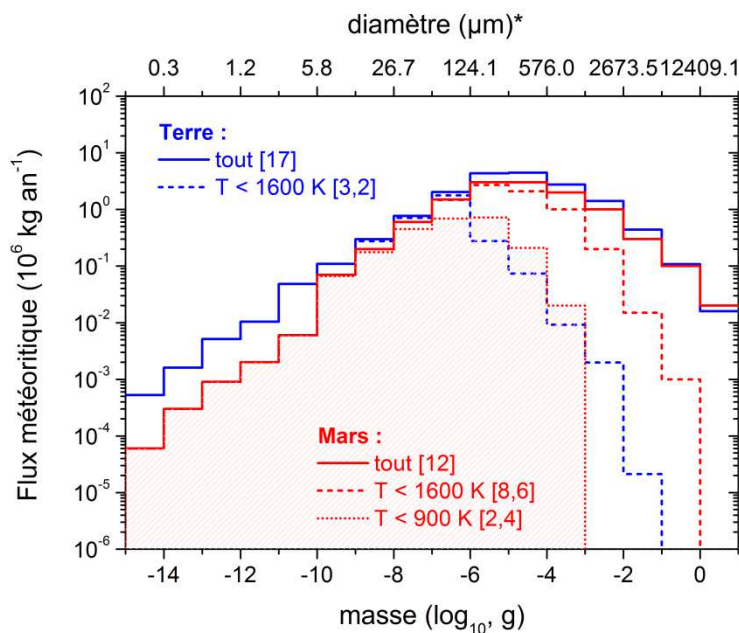


Figure 2-12 :

Flux micrométéoritique actuel au niveau de la haute atmosphère de la Terre (trait plein, bleu) et de Mars (trait plein, rouge), et de leur surface (traits pointillés) en fonction de la température subie par les grains lors de leur chute : moins de 1600 K (proche de la température de fusion des silicates) ou moins de 900 K (assurant la préservation de la majeure partie de la matière organique). Les chiffres entre crochets indiquent les intégrales des courbes (en 10^9 g an^{-1}). *pour une particule sphérique de masse volumique 1000 kg m^{-3}

d'après Steininger *et al.* (2012), Flynn (1996) et Hughes (1978)

Flux primitif

Si l'on considère que le flux actuel a été celui qu'a connu la planète Mars depuis sa formation, la quantité de carbone ainsi accumulée à la surface de Mars atteint 1×10^{18} g (Flynn, 1996), soit une quantité comparable à la quantité de carbone estimée de la biomasse terrestre (6×10^{17} g). Or, comme nous l'avons déjà évoqué, le flux météoritique a été plus intense il y a plus de 3,8 milliards d'années. En particulier, les impacts de gros objets tels que les comètes, astéroïdes ou autres protoplanètes étaient beaucoup plus fréquents qu'aujourd'hui. Chyba et Sagan (1992) estiment que les flux de météorites et comètes étaient 1000 fois plus élevés il y a 4,4 milliards d'années qu'aujourd'hui. S'il est difficile d'estimer avec précision de flux de poussières interplanétaires et de micrométéorites à cette période primitive, il semble donc clair que ce sont ces objets de petite masse qui ont dominé d'au moins trois ordres de grandeurs les apports dus aux météorites et aux comètes durant toute l'histoire de Mars (Chyba et Sagan, 1992).

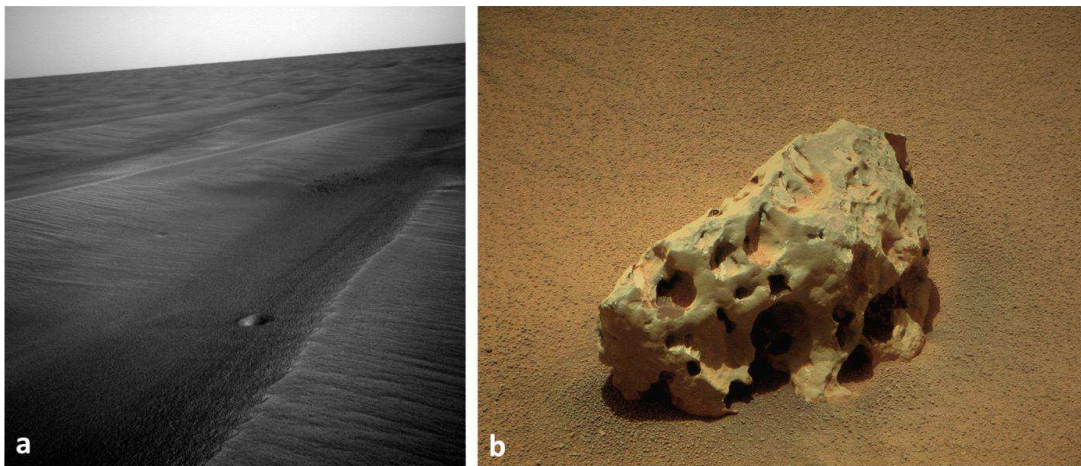


Figure 2-13 : (a) Deux petits cratères d'impact très récents photographiés dans la plaine de Meridiani Planum par le robot Opportunity. Le plus grand fait environ 20 cm de diamètre et est profond de 1 cm. Ils témoignent d'un apport météoritique actuel à la surface de Mars. (b) Shelter Island, une météorite de fer, trouvée à la surface de Mars par Opportunity. Plus de cinq météorites ont ainsi été identifiées par les robots Spirit et Opportunity. Notons qu'aucune chondrite n'a cependant été détectée alors que sur Terre elles représentent 94% des chutes contre 5% pour les météorites de fer, peut-être parce qu'elle ne sont pas facilement identifiables ou sont plus facilement dégradées (Schröder *et al.*, 2008). (crédits : NASA/JPL)

2.3.1.3. Bilan

Comme la Terre, la planète Mars a reçu une grande quantité de matière organique apportée par le flux météoritique au début de son histoire. Mais contrairement à la Terre, Mars a perdu son atmosphère et en conséquence le flux actuel de matière organique d'origine micrométéoritique est au moins 3 fois plus important sur Mars que sur Terre (cf.

Figure 2-12). Le flux de matière organique à la surface de Mars est probablement aussi élevé depuis au moins 3 milliards d'années, soit durant tout l'Amazonien (cf. § 2.2.1.4). La teneur en nickel, élément principalement d'origine météoritique, du sol et des roches analysées par les robots Spirit et Opportunity (Mars Exploration Rovers) indique une teneur de 1 à 3 % en matériau chondritique (Yen *et al.*, 2006), en accord avec le flux déterminé par Flynn (1996). Depuis plus de 3 milliards d'années, une quantité équivalente de 300 à 1000 ppm en masse de carbone a ainsi pu être déposée dans les premiers mètres de la surface de Mars (Yen *et al.*, 2006), et cet apport se poursuit encore aujourd'hui (Figure 2-13). Qu'est devenue toute cette matière organique ?

2.3.2. Production atmosphérique

Des molécules organiques ont pu être produites dans l'atmosphère de Mars, à partir de certains gaz atmosphériques et de sources d'énergies telles que la chaleur (éclairs, bolides) ou le rayonnement (photons ultraviolets).

En 1952, afin de simuler expérimentalement l'atmosphère terrestre primitive, le chimiste Stanley Miller soumet un mélange gazeux de méthane (CH_4), d'ammoniaque (NH_3) et de dihydrogène (H_2) à une décharge électrique, simulant les éclairs, le tout en présence d'eau, simulant l'océan primitif. Il observe alors la production d'acides aminés, des molécules organiques à la base de la constitution des protéines du vivant sur Terre (Miller, 1953). Ces acides aminés auraient été synthétisés dans l'eau, à partir d'acide cyanhydrique (HCN) et de formaldéhyde (H_2CO) produits dans le mélange gazeux suite aux décharges électriques (Miller, 1957). Cette expérience a eu un retentissement énorme à l'époque car elle démontrait pour la première fois que des molécules à la base de la vie avaient pu être produites dans l'atmosphère terrestre primitive.

Des expériences ultérieures ont montré que d'autres sources d'énergie que des éclairs pouvaient aussi produire des molécules organiques, comme l'échauffement lié à l'onde de choc lors de la rentrée atmosphérique d'une météorite, ou encore les photons ultraviolets (Chyba et Sagan, 1992). Lorsque ces expériences sont conduites dans un mélange gazeux semblable à celui de Miller (1953), de nombreuses molécules organiques sont produites : la Figure 2-14 en présente un aperçu. Mais depuis, le mélange gazeux utilisé par Miller ($\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$) a été critiqué comme n'étant pas représentatif de la composition de l'atmosphère terrestre primitive. Nous avons vu que l'atmosphère primitive était entre autre générée par les gaz émis par les volcans (cf. § 2.2.1.1). Or, les volcans terrestres émettent nettement plus de gaz oxydés que de gaz réduits ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \sim 0,01$ et $\text{CO}/\text{CO}_2 \sim 0,03$) (Holland, 1984), et cela depuis plus de 3,9 milliards d'années.

L'atmosphère terrestre aurait donc été composée essentiellement de CO_2 , N_2 et d'eau avec seulement de faibles traces de composés réduits. De nouvelles expériences, réalisées dans ces conditions plus oxydantes, ont montré que le rendement de formation des molécules organiques est d'un à deux ordres de grandeur plus faible, que ce soit via des synthèses par apport de chaleur (décharges électriques, bolides) ou irradiation UV (Chyba et Sagan, 1992; Heinrich *et al.*, 2007; Schlesinger et Miller, 1983). Mais des travaux récents indiquent que le rendement d'une atmosphère neutre de type $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ peut être bien meilleur que précédemment estimé si l'hydrolyse des précurseurs des molécules complexes s'effectue dans un milieu inhibant l'oxydation (Cleaves *et al.*, 2008). Dans des conditions environnementales particulières, les atmosphères neutres de $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ pourraient donc être des lieux de synthèse organique, certes moins efficaces que des atmosphères très réduites.

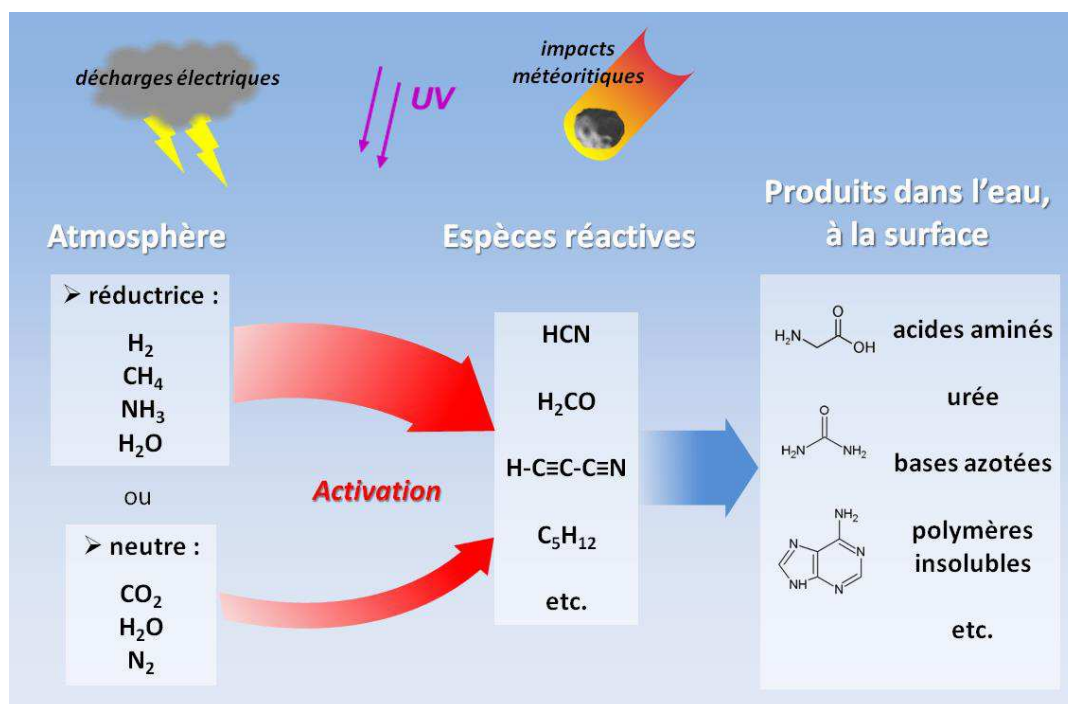


Figure 2-14 : Schéma représentant des synthèses de molécules organiques possibles dans une atmosphère réductrice ou neutre. (Remarque : les hydrocarbures, espèces non réactives, sont surtout produits lors des entrées de bolides dans l'atmosphère)

D'autre part, le débat est toujours vif sur la composition de l'atmosphère terrestre primitive (Chyba, 2005; Shaw, 2008; Tian *et al.*, 2005). En particulier, il n'est pas exclu qu'elle ait pu retenir suffisamment de dihydrogène provenant de la nébuleuse primitive pour permettre des synthèses organiques efficaces dans l'atmosphère (Tian *et al.*, 2005; Wordsworth, 2012). Dans le cas de Mars, nous avons vu au paragraphe 2.2.1.1 que juste après son accréation, elle possédait peut-être une atmosphère riche en H_2 et en gaz réduits,

mais en raison de la faible gravité martienne et du flux EUV du jeune Soleil, celle-ci a dû être rapidement perdue en quelques dizaines de millions d'années. Selon les modèles actuels, il a sans doute fallu attendre le Noachien pour qu'une atmosphère de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ soit stable pendant quelques centaines de millions d'années (cf. § 2.2.1.2) avant son déclin à l'Hespérien puis à l'Amazonien (Lammer *et al.*, 2013).

Selon nos connaissances actuelles, une synthèse atmosphérique efficace de molécules organiques n'aurait donc pu se produire sur Mars qu'au tout début de son histoire, et reprendre lors du Noachien dans une atmosphère de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mais avec des rendements plus faibles, avant de diminuer à l'Hespérien. Bien que très discutée, la possible détection de variations saisonnières de méthane dans l'atmosphère martienne pourrait indiquer que ce gaz a été produit lors de l'histoire de Mars et est relâché de réservoirs constitués dans le passé, ou bien est encore produit sporadiquement (Chassefière, 2009; Formisano *et al.*, 2004; Krasnopolsky *et al.*, 2004; Lefèvre et Forget, 2009; Mumma *et al.*, 2009; Villanueva *et al.*, 2013; Zahnle *et al.*, 2011). Si le méthane a été jadis relativement concentré dans l'atmosphère martienne, il a pu engendrer des synthèses organiques efficaces dans l'atmosphère.

La Figure 2-14 présente des exemples de molécules produites lors des synthèses atmosphériques. Il s'agit d'hydrocarbures simples (dans le cas des bolides) et/ou d'espèces réactives telles que l'acide cyanhydrique HCN, le formaldéhyde H_2CO ou l'urée, qui sous l'action de l'eau peuvent former des molécules telles que des acides aminés, des bases azotées ou encore des macromolécules beaucoup plus complexes semblables à la matière organique insoluble des météorites ou micrométéorites (cf. 2.3.1.1 et Figure 2-9). Notons que ces polymères insolubles sont absents dans les synthèses effectuées sous atmosphère modérément oxydante (Cleaves *et al.*, 2008). Ces molécules ont pu être produites sur Mars lors du Pré-Noachien et/ou du Noachien. Elles pourraient avoir été concentrées et préservées dans les roches sédimentaires (argiles, carbonates) datant de ces époques.

Dès la fin du Noachien et durant l'Hespérien, le soufre a joué un rôle important dans l'atmosphère martienne (cf. § 2.2.1.3). À ce titre, il est intéressant de noter que des synthèses atmosphériques en présence de H_2S produisent aussi des rendements importants d'acides aminés, d'amines et de composés organiques soufrés (via un mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{CO}_2$) (Parker *et al.*, 2011). Ce type de molécules pourrait avoir été préservé dans des dépôts d'évaporites tels que les sulfates ou halites.

Durant l'Amazonien et jusqu'à aujourd'hui, l'atmosphère martienne ténue et constituée de 95,7% de CO_2 est beaucoup moins favorable aux synthèses atmosphériques (Tableau 2-1). Seules de petites molécules organiques contenant un à deux carbones, telles que l'acide formique (HCOOH), pourraient être produites par réduction du monoxyde de carbone CO adsorbé sur des grains minéraux en présence d'eau (Hubbard *et al.*, 1973) dans le régolithe martien.

Gaz	Abondance
CO ₂	95,7 %
N ₂	1,9 %
Ar	1,9 %
O ₂	0,14 %
CO	0,07 %
H ₂ O	0,03 % *
NO	0,01 %
Ne	2,5 ppm
Kr	0,3 ppm
Xe	80 ppb
O ₃	30 ppb *
H ₂ O ₂	30 ppb *
CH ₄	10 ppb ? *

Tableau 2-1 : Composition actuelle de l'atmosphère de Mars d'après Owen (1982), Rehder (2010) et Mahaffy (2013). *abondance variable en fonction de la saison et du lieu.

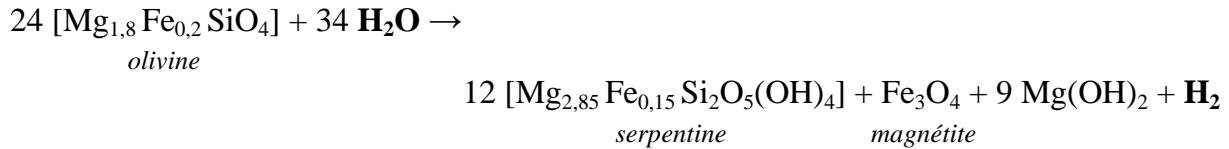
Quelle quantité de molécules organiques a pu être produite par ces synthèses atmosphériques ? Tout dépend de la densité, de la composition et de la durée de vie de l'atmosphère martienne. Chyba et Sagan (1992) notent, pour la Terre primitive, que pour une atmosphère de composition réduite, les synthèses atmosphériques dominent sur les sources exogènes. Mais pour les atmosphères très peu réductrices ($H_2/H_2O < 0,1$), les sources exogènes auraient délivré plus de molécules organiques que les synthèses atmosphériques.

2.3.3. Synthèses hydrothermales

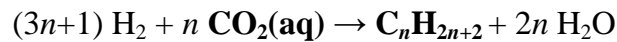
La géologie et la minéralogie de la surface de Mars indiquent que la planète a connu des environnements de type hydrothermaux, c'est à dire des lieux où de l'eau, chauffée à haute température par le flux géothermique, a altéré les roches.

Sur Terre, ces conditions existent principalement au fond de l'océan lors de circulations d'eau dans le manteau terrestre. Ce dernier est rendu accessible à l'eau principalement au niveau des dorsales océaniques où il affleure par endroits. L'eau s'y introduit profondément par des fissures, puis est chauffée par le flux géothermique à environ 400°C (Figure 2-15). Elle altère alors les roches péridotites du manteau (olivine, pyroxène), qui sont des roches réduites, riches en Fe^{2+} . L'eau est donc réduite en dihydrogène H_2 par le Fe^{2+} qui est oxydé en Fe^{3+} sous forme de magnétite (Fe_3O_4). Cette

réaction exothermique s'accompagne de la production d'un minéral hydraté, la serpentine, elle porte donc le nom de serpentisation. Une équation simplifiée de cette réaction est indiquée ci-dessous (Bach *et al.*, 2006; Konn *et al.*, 2009) :



Au contact du dihydrogène libéré, le CO₂ dissout dans l'eau est alors réduit sous forme de méthane CH₄ et de molécules organiques tels que des hydrocarbures ou des acides gras. Il s'agit d'une réaction de type Fischer-Tropsch, catalysée par les ions métalliques issus des roches du manteau (nickel, cobalt etc.) et les surfaces minérales :



L'eau chaude, enrichie en minéraux et en molécules réduites, est par la suite réinjectée dans l'océan au niveau de sources hydrothermales. Ces sources ont été découvertes à la fin des années 1970 lors d'explorations sous-marines.

Depuis, les analyses de l'eau issue de ces sources hydrothermales ont montré la présence de nombreuses molécules organiques, synthétisées lors de l'altération des péridotites (Konn *et al.*, 2009; Lang *et al.*, 2010). L'ion méthanoate (HCOO⁻), des hydrocarbures à chaîne linéaire, souvent ramifiée, ou cyclique (du C₇H₁₆ au C₂₀H₄₂) ont été détectés, de même que des hydrocarbures aromatiques (du toluène C₇H₈ au pyrène C₁₆H₁₀). Des acides gras, de l'acide nonadécanoïque C₉H₁₈O₂ à l'acide octadécanoïque C₁₈H₃₆O₂ ont également été détectés (Konn *et al.*, 2009). D'autre part, des expériences reproduisant en laboratoire les conditions physico-chimiques régnant au niveau de ces sources hydrothermales, et des études théoriques de thermodynamique chimique, ont proposé que des molécules telles que des acides aminés, des peptides, des nitriles, des bases azotées ou d'autres composés hétérocycliques azotés pourraient aussi être produits (Ferris, 1992; Holm et Andersson, 2005; McCollom, 2013; Simoneit, 2004).

Nous évoquons ici des produits issus de réactions de type Fischer-Tropsch, mais notons que des molécules organiques variées peuvent aussi être produites par d'autres voies hydrothermales, comme par exemple la décomposition de carbonates de fer (FeCO₃) par de l'eau à haute température (300-400°C) (voir Sephton et Hazen (2013) pour une revue).

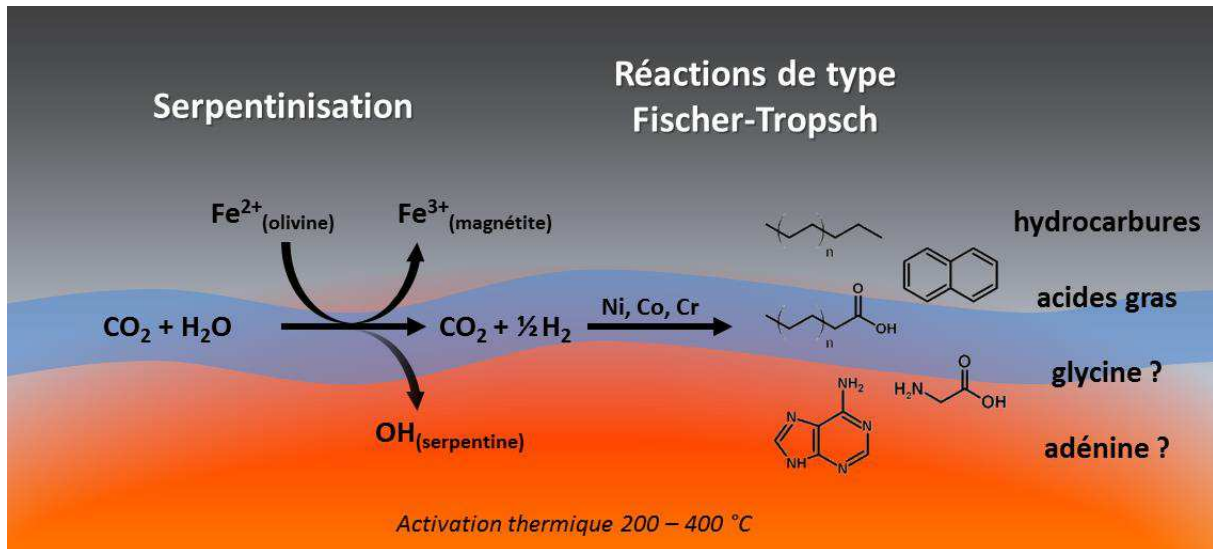


Figure 2-15 : Schéma représentant les synthèses de molécules organiques pouvant se produire au sein de sources hydrothermales, d'après Gargaud *et al.* (2009).

Les environnements hydrothermaux, de par leur caractère réducteur, sont donc des lieux propices à la formation de molécules organiques (cf. Figure 2-15). Et contrairement aux atmosphères, dont la composition peut rapidement évoluer de réductrice à neutre ou oxydante (cf. paragraphe précédent), les environnements hydrothermaux offrent des conditions plus stables sur la durée. Le cœur de leur activité étant situé en sous-sol, elle ne dépend pas des conditions environnementales changeantes régnant à la surface de la planète, mais uniquement de la chaleur du sous-sol (fournie par le flux géothermique, l'activité volcanique, ou les impacts) et de sa teneur en eau. L'hydrothermalisme a donc pu constituer une source pérenne de molécules organiques sur Mars, tant que l'activité volcanique de la planète était maintenue, soit jusqu'à la fin de l'Hespérien.

La surface de Mars possède de nombreux indices d'une activité hydrothermale. L'occurrence de réactions de serpentinisation sur Mars apparaît très probable (Chassefière *et al.*, 2013; Shock et Schulte, 1998). Les roches périclites (olivine, pyroxène) sont parmi les principaux minéraux observés à la surface (Bibring *et al.*, 2006; Koeppen et Hamilton, 2008) et de la serpentine a été récemment détectée localement dans plusieurs régions (Valles Marineris, Nili Fossae etc.) (Ehlmann *et al.*, 2010; Quantin *et al.*, 2012). La présence d'olivine et d'autres minéraux d'altération (argiles, carbonates) associés à la serpentine renforce la probabilité que des réactions de serpentinisation, productrices de molécules organiques, aient pu exister dans ces régions. Nous avons déjà évoqué que les argiles les plus abondantes à la surface de Mars (les smectites de fer et de magnésium) ont probablement été formées en sous-sol via une altération hydrothermale par de l'eau chauffée jusqu'à 400°C (Ehlmann *et al.*, 2011). D'autre part, la présence de carbonates dans le rocher Comanche analysé *in situ* par le robot Spirit ou dans un grand nombre de

météorites martiennes s'expliqueraient préférentiellement par une précipitation hydrothermale du CO_2 dissout à 150-200°C (Bridges et Schwenzer, 2012; Morris *et al.*, 2010). Dans le cratère de Gusev, le robot Spirit a également exploré une ancienne zone d'activité hydrothermale à la surface de Mars, riche en silice déposée par des eaux chaudes (Figure 2-16c) (Ruff *et al.*, 2011; Squyres *et al.*, 2008). Des dépôts similaires ont été observés depuis l'orbite sur les flancs d'un cône volcanique dans Syrtis Major (Figure 2-16a) (Skok *et al.*, 2010). Si ces traces d'hydrothermalisme sont essentiellement surfaciques, les cratères les plus profonds, ayant excavé des matériaux enfouis sous la surface de Mars, semblent aussi indiquer la présence de carbonates et d'argiles sous plusieurs kilomètres, probablement formés via des processus hydrothermaux (Michalski *et al.*, 2013; Michalski et Niles, 2010).

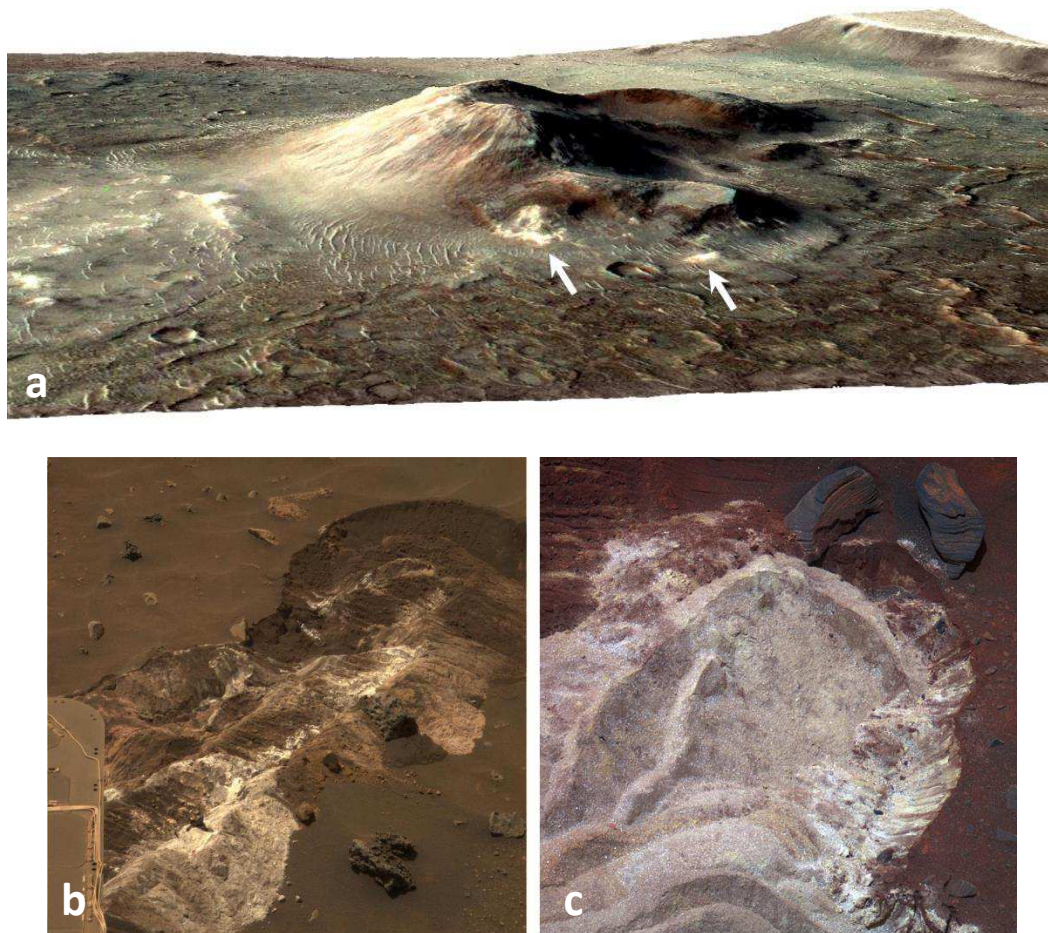


Figure 2-16 : (a) Dépôts hydrothermaux de silice (flèches) sur le flanc d'un dôme volcanique dont la base fait environ 5 km de diamètre, situé dans la caldera du volcan Nili Patera dans la région de Syrtis Major sur Mars (Skok *et al.*, 2010). (b) Dépôts blanchâtres de sulfates de fer, de silice et de sulfates de magnésium ou (c) de silice presque pure, exposés par les roues du robot Spirit dans le cratère de Gusev et formés très probablement par hydrothermalisme (Squyres *et al.*, 2008; Yen *et al.*, 2008). (crédits : NASA/JPL-Caltech/MSSS/JHU-APL/Brown Univ.)

Enfin, les nombreux impacts qu'a connus la planète Mars ont pu induire localement de l'hydrothermalisme via l'énergie libérée et/ou les fissures créées dans la croûte (Marzo *et al.*, 2010; Osinski *et al.*, 2013; Smith et Bandfield, 2012). Si ces environnements ont pu être propices à la synthèse de molécules organiques, ils ont aussi pu être habitables pour d'éventuelles formes de vie comme c'est le cas sur Terre (Osinski *et al.*, 2013).

L'activité hydrothermale ayant conduit à la synthèse de molécules organiques sur Mars, via des réactions de serpentinisation, a probablement été importante au Pré-Noachien et au Noachien, jusqu'à l'arrêt de la dynamo interne il y a 3,6 à 3,7 milliards d'années (Chassefière *et al.*, 2013; Mangold *et al.*, 2012; Milbury *et al.*, 2012). Elle a pu se poursuivre à l'Hespérien, puis diminuer en intensité, suivant la baisse de l'activité interne de la planète, et n'être plus présente que localement à la faveur de cratères d'impacts ou de volcans encore actifs. La présence de phases minérales issues d'une altération hydrothermale dans de nombreux endroits de la surface martienne indique que la synthèse de molécules organiques par cette voie a pu être importante sur Mars. Ces minéraux d'altération (serpentine, smectites, carbonates etc.) constituent donc les principaux réservoirs où les traces de molécules organiques produites par hydrothermalisme pourraient avoir été conservées.

2.3.4. Synthèses dans le magma

Nous évoquions au paragraphe 2.2.2 que le matériel primitif qui a formé la planète Mars était peut-être riche en carbone (Walsh 2011, Hazen 2013), et que la cristallisation du magma peut conduire à la précipitation du carbone en composés organiques d'origine abiotique. Des calculs de thermodynamique chimique montrent que des hydrocarbures linéaires et des hydrocarbures polycycliques aromatiques peuvent se former lors du refroidissement à 250-300°C d'un magma contenant CO, CO₂ et H₂ (piégés ou dégazés par le magma) (Zolotov et Shock, 2000). Le magma martien semble effectivement favoriser ce type de synthèse comme le montre l'analyse en spectroscopie Raman de 11 météorites martiennes (Steele *et al.*, 2012). Dans 10 d'entre elles a été détecté du carbone abiotique macromoléculaire (MMC pour "abiotic macromolecular carbon") parfois associé à des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont l'origine martienne est accréditée (Steele *et al.*, 2012).

L'âge des météorites martiennes analysées, allant de -4.2 Ga à -190 Ma (millions d'années), indique que ce processus de synthèse de carbone a pu être actif dès le Pré-Noachien et jusqu'à aujourd'hui. Lors de la cristallisation de la croûte et du manteau, mais également lors d'épisodes volcaniques récents, une part non négligeable de carbone contenue dans le matériau martien primitif a donc pu synthétiser ce type de molécules organiques.

2.3.5. Origine biologique

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (§ 1.3.2) et au paragraphe 2.2.2 de ce chapitre 2, l'environnement martien a pu réunir des conditions favorables à l'émergence et au développement du vivant. La possibilité d'une production biologique de molécules organiques doit donc être prise en compte en tant que potentielle source endogène sur Mars. Bien sûr, comme nous le discutons au chapitre 1 (§ 1.3.3) la détection de molécules produites par une activité biologique, présente ou passée, constitue un objectif majeur de l'exploration de Mars.

Aujourd'hui sur Terre, les êtres vivants photoautotrophes, produisant leurs molécules organiques à partir de carbone inorganique (CO_2) et d'énergie solaire (photosynthèse), sont à l'origine de la grande majorité de la matière organique biotique. Ces organismes ont en effet colonisé pratiquement tous les milieux de la surface terrestre. Ils constituent la principale source de matière organique pour les êtres vivants hétérotrophes qui l'assimilent et la transforment pour leur propre compte. Les autres producteurs de molécules organiques à partir de carbone inorganique sont les organismes chimioautotrophes qui tirent leur énergie de réactions d'oxydoréduction (via des espèces minérales ou organiques), sans besoin de lumière. Ces organismes chimioautotrophes vivent dans les sols et dans la croûte terrestre continentale et océanique, et pourraient représenter une part significative mais invisible de la biomasse terrestre (entre 1 et 30%, cf. Hinrichs et Inagaki (2012), Jorgensen (2012), Kallmeyer *et al.* (2012), Whitman *et al.* (1998)). Les environnements hydrothermaux que nous avons évoqués au paragraphe précédent constituent un des lieux de vie de ces organismes chimioautotrophes, dont certains vivent jusqu'à 2,8 km de profondeur (Lin *et al.*, 2006). L'abondance des indices de l'existence de ce type d'environnement sur Mars (cf. paragraphe précédent), allié au fait qu'ils aient pu jouer un rôle primordial dans l'émergence de la vie (Martin *et al.*, 2008), tend à considérer que si la vie est apparue sur Mars, elle aurait vraisemblablement été chimioautotrophe plutôt que photoautotrophe (Michalski *et al.*, 2013; Summons *et al.*, 2011).

Quelles molécules ?

Qu'ils soient auto- ou hétérotrophes, les organismes vivants terrestres produisent et sont constitués des mêmes molécules de base. Le résidu sec d'une cellule bactérienne ou animale (Figure 2-17) est composé à 73% de protéines et d'acides nucléiques (ADN et ARN). Il s'agit de macromolécules dont les monomères sont respectivement des acides aminés et des nucléotides (constituées d'une base azotée associée à un groupement sucre et phosphate). Les 27% restant sont les polysaccharides (polymères de sucres), les molécules constituant la membrane, dont les principaux sont les phospholipides (dérivés

d'acides gras), et les monomères ou précurseurs de toutes ces macromolécules. Outre les constituants internes de la cellule (Figure 2-17), le vivant produit également les polymères extracellulaires (EPS, pour Extracellular Polymeric Substances) essentiellement constitués de polysaccharides et de protéines.

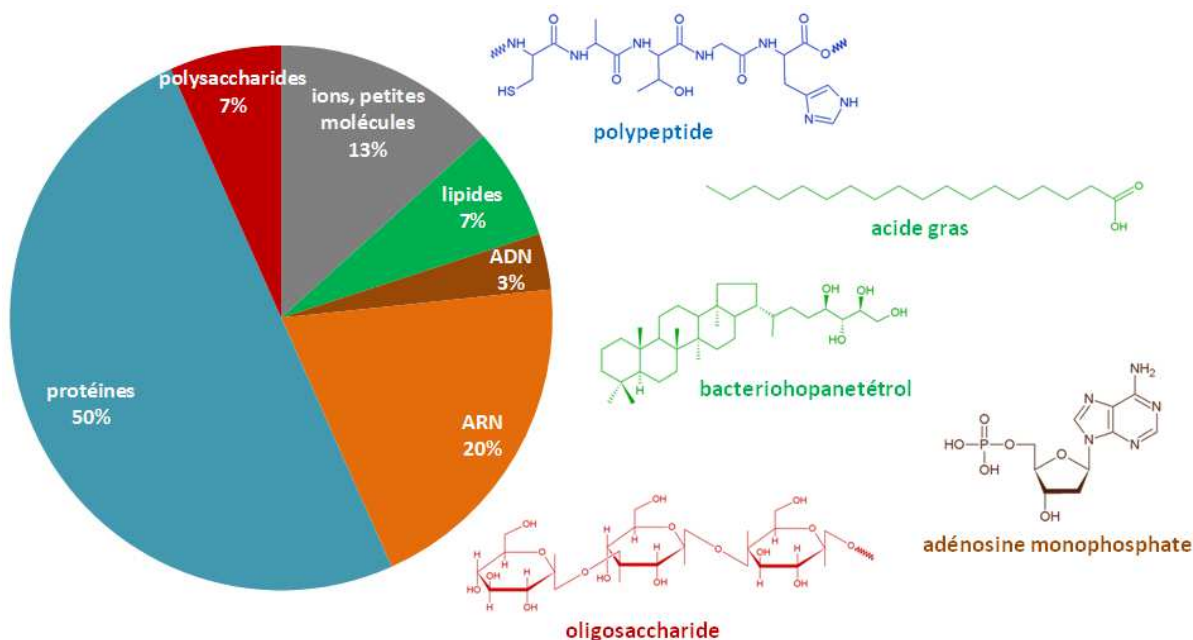


Figure 2-17 : Composition approximative d'une cellule bactérienne (à gauche) et exemples de structures moléculaires (à droite), d'après Alberts (2005).

Le vivant est donc constitué de molécules organiques semblables à celles synthétisées par les sources abiotiques que nous avons évoquées aux paragraphes précédents, en particulier les acides aminés, les acides gras et les bases azotées. Dans la perspective de détecter des traces de vie sur Mars, il serait néanmoins possible de discriminer des molécules organiques d'origine biotique car elles présenteraient des caractéristiques uniques telles qu'un excès énantiomérique dans le cas des molécules chirales (acides aminés, sucres) (Rodier *et al.*, 2002), l'enrichissement en isotopes légers (cf. § 1.1.3), ou encore leur structure particulière forcément issue d'une synthèse biotique (nombre pair de carbone des acides gras, ou molécules propres au vivant terrestre). Il existe en effet de nombreuses molécules pouvant être considérées comme des biomarqueurs (Peters *et al.*, 2005) tels que certains lipides (hopanoïdes, stéroïdes) ou pigments (caroténoïdes). Notons cependant que parmi ces molécules, certaines sont associées à un stade avancé de l'évolution biologique sur Terre (les stéroïdes ne se rencontrent que chez les eucaryotes, les hopanoïdes ne sont pas présents chez tous les procaryotes), et leur détection ailleurs impliquerait une voie évolutive commune ou très semblable à la vie terrestre (cf. § 1.3.3). D'autres molécules organiques telles que les

macrocycles tétrapyrroles, ou porphyrines, sont universelles dans la biologie terrestre car elles jouent un rôle primordial au sein des protéines assurant la production d'énergie des systèmes vivants (respiration, photosynthèse, méthanogenèse etc.) (Gargaud 2009). Il est donc possible que des formes très primitives de vie utilisent ces molécules pour leur fonctionnement (Suo *et al.*, 2007). Mais les porphyrines peuvent être produites relativement facilement dans des conditions abiotiques (Lindsey *et al.*, 2011) : elle ne constituent donc pas des biomarqueurs au sens strict. Néanmoins, leur détection sur Mars indiquerait au moins que les conditions y ont été favorables pour la synthèse de molécules fondamentales pour une activité biologique.

La recherche de fossiles biologiques moléculaires sur Terre indique que parmi les macromolécules constituant les êtres vivants présentées Figure 2-17, seule une faible fraction est conservée à l'échelle des temps géologiques (moins de 1% d'après Sephton et Hazen (2013)). Les molécules d'origine biologique sont dégradées ou évoluent sous l'effet des conditions physico-chimiques auxquelles elles sont soumises (température, pression, etc.). Parmi les acides nucléiques, l'ARN se dégrade rapidement, tandis que l'ADN semble résister pendant plusieurs milliers ou millions d'années (Pääbo *et al.*, 2004). Les protéines seraient plus stables que les acides nucléiques, mais elles ne sont pas détectées dans les plus vieux fossiles terrestres datant de 2,7 milliards d'années. En revanche, les polysaccharides, les lipides et pigments évoqués précédemment, de même que les porphyrines, peuvent être conservées sur de longues périodes géologiques de l'ordre du milliard d'années (Eigenbrode, 2008; Parnell *et al.*, 2007; Summons *et al.*, 2008). Durant ces longues périodes de temps, ces molécules subissent une transformation de leur structure appelée diagenèse (cf. Figure 2-18). La plupart sont transformées en CO₂, méthane, petits hydrocarbures et macromolécules insolubles (kérogène), mais certaines sont transformées en hydrocarbures conservant le squelette carboné de la molécule mère (Figure 2-18). Les processus à l'origine de la diagenèse peuvent être biologiques (transformation par des organismes vivants), ou abiotiques : conditions d'oxydoréduction (dues par l'environnement minéral, l'infiltration d'eau etc.), hausse de la température et de la pression auxquelles sont soumises les roches (Summons *et al.*, 2008). La planète Mars ayant connu une activité tectonique limitée et un climat le plus souvent froid et aride depuis au moins 3 milliards d'années, les processus à l'origine de la diagenèse observée dans les roches terrestres y ont probablement été plus rares. Mais d'autres processus, absents sur Terre, ont aussi pu induire une évolution chimique des molécules organiques (cf. § 2.4).

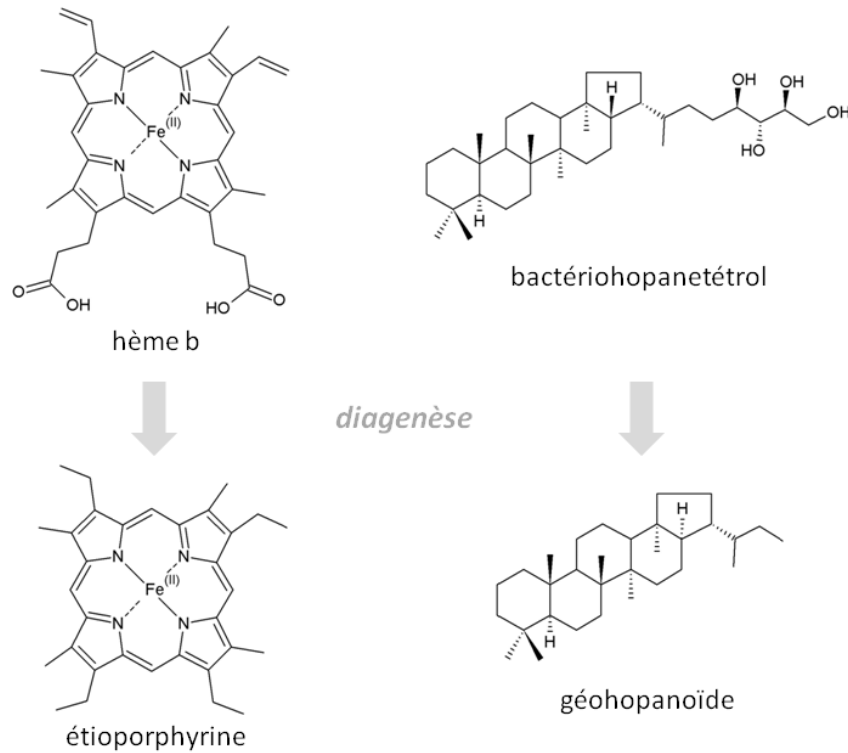


Figure 2-18 : Diagenèse de l'hème b (la forme la plus commune des porphyrines dans les protéines) et du bactériohopanetétrol, un lipide présent chez certains procaryotes (Killops et Killops, 2009; Parnell *et al.*, 2007).

Sur Mars, la vie a pu émerger et se développer aux époques où les traces d'altération des roches par l'eau liquide sont les plus présentes, soit au Pré-Noachien et/ou au Noachien. Les molécules organiques produites par une éventuelle biosphère martienne seraient donc préférentiellement concentrées et préservées dans des roches d'origine sédimentaire, formées dans des environnements aquatiques pérennes (phyllosilicates), et dans des roches d'origine hydrothermale (Figure 2-19) (cf. paragraphe précédent) (Farmer et Des Marais, 1999; Summons *et al.*, 2011). Parmi toutes les phases minérales d'intérêt (carbonates, silicates hydratés etc.), les phyllosilicates constituent des cibles privilégiées par leur capacité d'adsorption, d'enfouissement et de préservation des molécules organiques (cf. § 2.2.2) et même de fossiles (Orofino *et al.*, 2010). D'autre part, des filons riches en silice (cherts), trouvés au sein de roches volcaniques, constitueraient également des cibles intéressantes. Sur Terre, certains cherts âgés de 3,4 milliards d'années contiendraient des fossiles de microorganismes silicifiés, associés à des polymères extracellulaires (EPS) (Westall *et al.*, 2011).

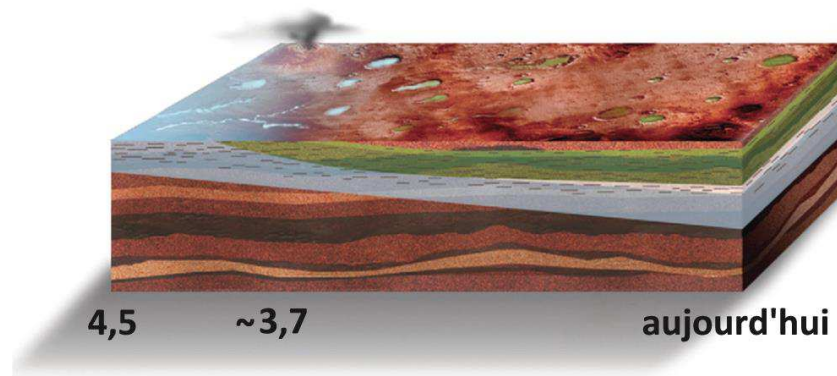


Figure 2-19 : Schéma indiquant l'évolution hypothétique des environnements habitables sur Mars, signalés en bleu clair. La surface et/ou la sous-surface ont pu être habitables entre -4,5 et -3,7 milliards d'années, mais après le changement global seuls les environnements profonds seraient restés habitables. L'altération aqueuse ayant formé des argiles est signalée par des tirets horizontaux. Les zones ayant pu garder des traces de ces environnements habitables, et donc peut-être des traces de molécules organiques biologiques, sont signalées en vert, en sous-sol ou exposées en surface par des cratères d'impacts (Des Marais, 2010). (crédits : Cheryse Triano, TopSpin Design Works)

2.4. Processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars

Si l'environnement martien a pu connaître diverses sources de molécules organiques, il a également vu émerger des conditions environnementales susceptibles de faire évoluer, voire de dégrader les molécules organiques, et d'en diminuer leur nombre. Nous avons vu que la baisse de l'activité interne de Mars s'est traduite par la perte de sa dynamo et donc de sa magnétosphère, puis de son atmosphère qui s'est progressivement érodée (cf. § 2.2.1). Ce changement global, à la fois interne et climatique, s'il a permis de conserver intacts des terrains très anciens (absence de tectonique des plaques, taux d'érosion faible, etc.), s'est accompagné de l'émergence de conditions environnementales a priori défavorables pour la conservation des molécules organiques. Quels sont ces puits ou processus d'évolution des molécules organiques ? et quelles sont leurs conséquences ?

2.4.1. Les particules énergétiques solaires et cosmiques

Du fait de son atmosphère ténue et de son absence de magnétosphère, la surface actuelle de Mars reçoit un flux élevé de particules énergétiques (Figure 2-20) en

provenance du Soleil (SEP pour Solar Energetic Particles) et du milieu interstellaire (GCR pour Galactic Cosmic Rays).

Les particules énergétiques solaires (SEP) proviennent de l'éjection de matière du Soleil survenant lors d'épisodes d'activité intense (protubérances par exemple). Les particules éjectées sont principalement des protons et des électrons, accompagnés de 10% d'hélium et moins d'1% d'éléments plus lourds. Leur énergie peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de MeV (McKenna-Lawlor *et al.*, 2012). Leur flux varie avec le cycle de l'activité solaire d'une période de 11 ans, et dépend de la pression de l'atmosphère martienne (Pavlov *et al.*, 2012).

Les rayons cosmiques galactiques (GCR) sont des particules accélérées jusqu'à de très hautes énergies, probablement par des pulsars ou lors d'explosions de supernovae par exemple. Ils sont constitués approximativement de 83% de protons, 13% de noyaux d'hélium, 3% d'électrons et 1% de noyaux d'atomes lourds. Bien que leur flux soit plus de 10000 fois plus faible que celui des particules solaires, leur énergie peut atteindre jusqu'à 10^{20} eV (Dartnell *et al.*, 2007a; McKenna-Lawlor *et al.*, 2012). Ils sont donc responsables d'un dépôt d'énergie important, quelque soit l'épaisseur de l'atmosphère martienne.

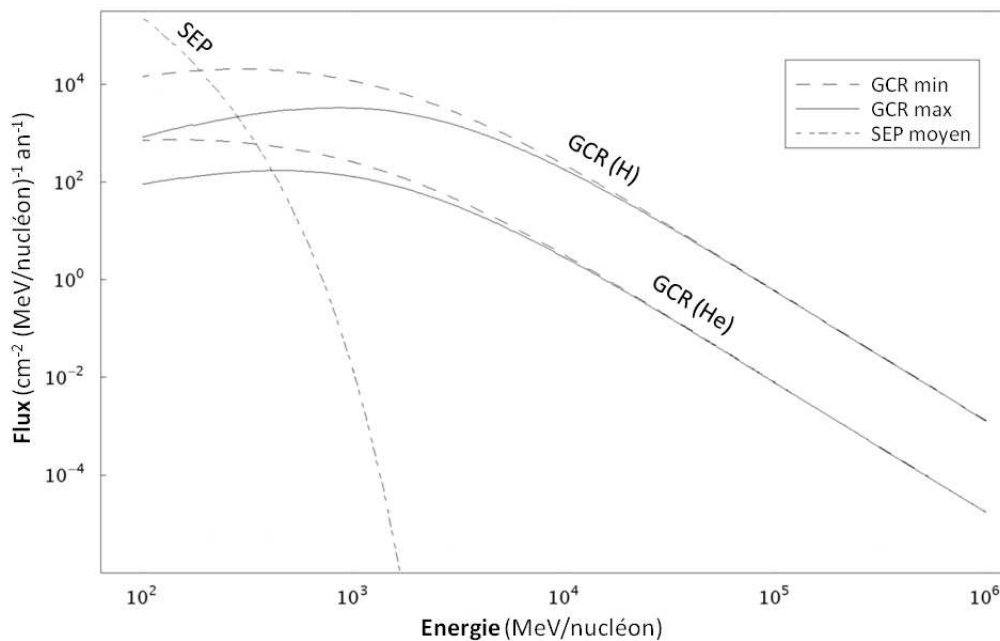


Figure 2-20 : Spectre des particules énergétiques solaires (SEP) et cosmiques (GCR) atteignant la surface de Mars, modélisé par Dartnell *et al.* (2007). Les particules cosmiques GCR protons (H) et noyaux d'hélium (He) sont représentés pour un flux solaire minimum (pointillés) et maximum (trait continu). Les particules énergétiques solaires (SEP) sont représentées pour un flux moyen.

Lorsque ces particules énergétiques (SEP et GCR) rentrent en collision avec un noyau atomique présent dans l'atmosphère, il se produit une cascade de réactions formant des particules secondaires (rayons gamma, électrons, nucléons et autres particules) qui à leur tour peuvent interagir avec l'atmosphère, et ainsi de suite, jusqu'à la surface. Des modèles numériques, prenant en compte ces effets ainsi que la variabilité de l'activité solaire, ont donc été développés afin d'estimer le flux de particules atteignant finalement la surface de Mars, et leur profondeur de pénétration dans le sol (Banerjee et Dewangan, 2008; Dartnell *et al.*, 2007a; Mortheikai *et al.*, 2007; Pavlov *et al.*, 2012). Dans le régolithe martien, le flux maximal de particules secondaires serait atteint entre 0 et 40 cm, puis s'atténuerait de plus de 98% sous 5 mètres (Banerjee et Dewangan, 2008; Mortheikai *et al.*, 2007).

Le flux de particules énergétiques reçu par la surface est contrôlé par l'épaisseur de l'atmosphère, capable de diffuser et d'absorber l'énergie, et par la présence ou non d'un champ magnétique, capable de dévier les particules les moins énergétiques. Molina *et al.* (2001) ont calculé que le flux de particules énergétiques à la surface d'une planète Mars primitive possédant une atmosphère d'1 bar de CO₂ pur était de 2 à 3 ordres de grandeur inférieur au flux actuel, et même inférieur qu'au flux actuel sur Terre (Molina-Cuberos *et al.*, 2001). Mais les auteurs ont par ailleurs constaté que la présence d'un champ magnétique de type terrestre ne diminue pas davantage le flux de particules. Ce dernier est donc essentiellement contrôlé par l'épaisseur de l'atmosphère, très importante dans le cas de Mars en raison de sa faible gravité. Tout au long de l'histoire de Mars, le flux de particules énergétiques à la surface a donc évolué en fonction des fluctuations de l'atmosphère que nous avons évoquées aux paragraphes précédents.

Du fait de l'énergie très élevée de ces particules, de l'ordre de 100 MeV pour les plus nombreuses, leur collision avec des molécules organiques, dont l'énergie de liaison est de l'ordre de l'eV, a une forte probabilité de conduire à une dégradation ou une évolution de ces molécules.

Des expériences d'irradiation de molécules organiques avec des protons ou des rayons gamma (d'énergie de l'ordre du MeV) montrent en effet une fragmentation des macromolécules, et dans le cas d'acides aminés la production de résidus de décarboxylation (amines) et de produits volatiles (CO₂) (Gerakines *et al.*, 2013; Kminek et Bada, 2006). Kminek et Bada (2006) ont aussi montré que le taux de dégradation d'acides aminés irradiés par des rayons gamma (5 MGy) semble augmenter de façon linéaire avec leur masse molaire. Récemment, Pilling *et al.* (2012) suggèrent cependant que l'irradiation de glycine par des protons de 1 MeV induirait aussi la formation d'un résidu contenant des liaisons peptidiques.

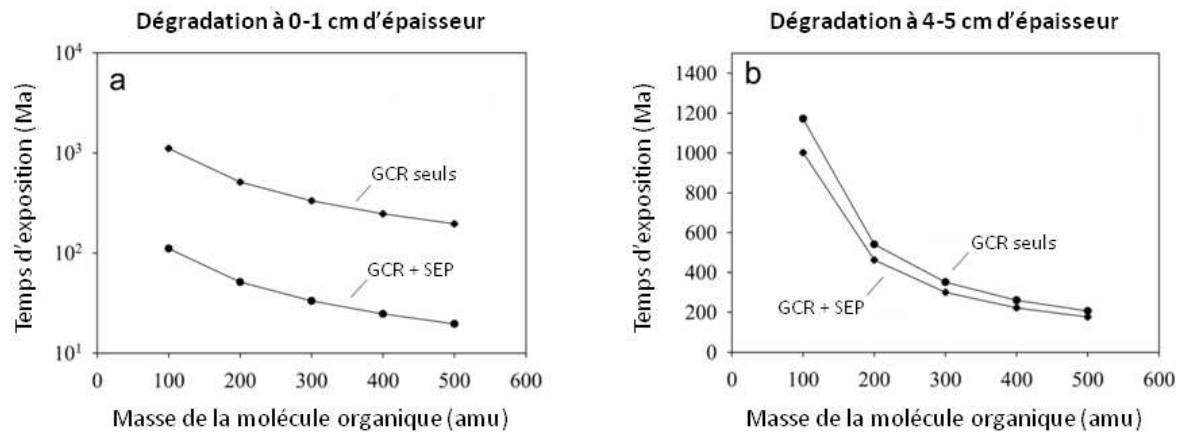


Figure 2-21 : Temps d'exposition (a) à 1 cm et (b) à 5 cm d'épaisseur nécessaire pour que l'abondance en molécule organique soit divisée par 1000 dans le sol martien, tracé en fonction de la masse moléculaire. Modélisation réalisée par Pavlov *et al.* (2012) à l'aide des données expérimentales de Kminek et Bada *et al.* (2006).

Si les particules énergétiques induisent bien une évolution chimique des molécules organiques, notons toutefois que la cinétique de ces réactions, ramenée au flux incident à la surface de Mars, est relativement lente.

En se basant sur les données expérimentales de Kminek et Bada (2006), Pavlov *et al.* (2012) ont élaboré un modèle estimant l'effet des particules énergétiques (SEP et GCR) à la surface et sous 5 cm de sol martien. Leur modèle indique que de petites molécules (d'environ 100 u) pourraient résister 100 millions d'années à la surface de Mars, et 1 milliard d'années sous 4 à 5 cm de roche (Figure 2-21). En revanche, les molécules de masse molaire plus élevées (> 500 u) se dégraderaient presque 10 fois plus rapidement. Notons cependant que ces estimations sont à nuancer car elles ne s'appuient que sur des résultats d'irradiation par rayons gamma obtenus par Kminek et Bada (2006). Comme le suggèrent les observations de Pilling *et al.* (2012), la chimie induite par les particules énergétiques pourrait aussi former des liaisons et pas seulement en détruire. Plus récemment, Gerakines *et al.* (2013) ont montré expérimentalement que le temps de demi-vie de la glycine sous l'effet du bombardement de protons à la surface de Mars était de l'ordre de 10^8 ans, un résultat en accord avec Pavlov *et al.* (2012) (Figure 2-21).

2.4.2. Le rayonnement ultraviolet

L'atmosphère actuelle de Mars est composée à 95,7 % de dioxyde de carbone CO_2 et la pression à la surface n'est que de 6 mbar en moyenne. La couche d'ozone étant très ténue, et la vapeur d'eau seulement présente à l'état de trace, la transmission de la lumière solaire par l'atmosphère est principalement contrôlée par le CO_2 . Or, la section efficace d'absorption du CO_2 dans l'ultraviolet augmente fortement en dessous de 220 nm. En conséquence, des calculs de transfert radiatif ont montré que l'absorption due au CO_2 atmosphérique empêche tout photon de longueur d'onde inférieure à 190 nm d'atteindre la surface de Mars (Cockell et Andradý, 1999; Cockell *et al.*, 2000; Kuhn et Atreya, 1979; Patel *et al.*, 2004; Patel *et al.*, 2003; Patel *et al.*, 2002; Rontó *et al.*, 2003).

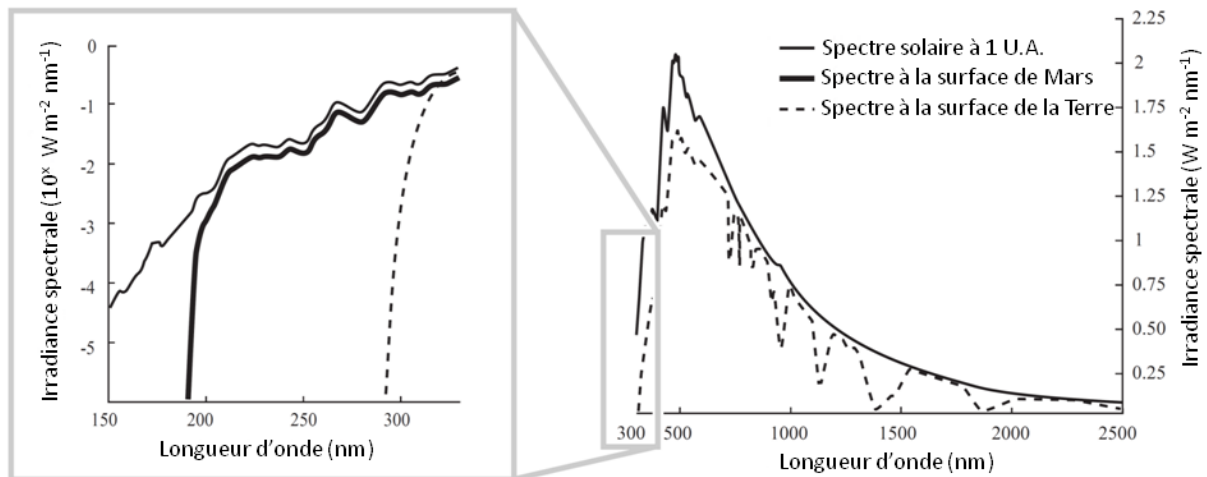


Figure 2-22 : Comparaison des spectres solaires reçus à midi à l'équateur sur Mars et sur Terre. Adaptée de Garry *et al.* (2007) d'après Mecherikunnel *et al.* (1983) et Cordoba-Jabonero *et al.* (2003).

Au cours de l'histoire de Mars, l'atmosphère a pu être significativement plus dense qu'aujourd'hui comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1.1. Mais en l'absence de concentration suffisante de dioxygène ou d'espèces associées (O_3 , O_2 , NO_x), le flux de photons UV reçus à la surface de Mars pour une atmosphère d'1 bar de CO_2 pur aurait toujours transmis des photons de longueurs d'onde supérieures à 220 nm (Molina-Cuberos *et al.*, 2001) ou 230 nm (Rontó *et al.*, 2003). Lorsque les espèces O_3 , O_2 , NO et NO_2 sont introduites dans les modèles, l'atmosphère d'1 bar de CO_2 ne transmet le rayonnement UV qu'à partir de 290 nm (Lammer *et al.*, 2001; Rontó *et al.*, 2003), soit une valeur proche de l'atmosphère terrestre actuelle (cf. Figure 2-22). Les gaz émis par l'activité volcanique (tels que SO_2 ou H_2S) ont aussi pu influencer sur la transmission de l'atmosphère dans l'UV. En l'absence de données précises sur la concentration de ces espèces dans l'atmosphère

martienne primitive, on peut raisonnablement supposer que depuis environ 3 milliards d'années le rayonnement ultraviolet arrivant à la surface de Mars s'étend jusqu'à 190 nm.

L'atmosphère martienne induit donc l'irradiation de la surface par des photons ultraviolets dans la gamme 300-200 nm, qui sur Terre sont absorbés par la couche d'ozone (Figure 2-22). Ces photons correspondent à une énergie de l'ordre de l'électron volt (200 nm \sim 6eV), équivalente à celle des liaisons covalentes des molécules organiques. Ils auront donc un impact sur l'évolution de ces molécules à la surface de Mars (cf. paragraphe suivant).

Contrairement aux particules énergétiques GCR et SEP (cf. paragraphe précédent), l'impact direct des photons ultraviolets serait limité aux premières épaisseurs de la surface. La profondeur de pénétration des photons UV serait de l'ordre de 100 nm dans une matrice minérale (roche) (Capra (2011), Keppler *et al.* (2012) et références incluses). Dans le régolithe riche en fer, le flux UV serait totalement atténué sous 1 mm de profondeur. Enfin, dans la glace des régions polaire, la profondeur de pénétration des photons UV pourrait être de 5 cm au maximum dans une glace d'eau pure, et moins dans une glace contenant des poussières (Rontó *et al.*, 2003). Notons que des processus tels que l'activité éolienne et les impacts météoritiques, en renouvelant la surface immédiatement exposée au rayonnement ultraviolet (via excavation ou enfouissement) augmentent l'impact du rayonnement UV sur une plus grande fraction du régolithe martien.

Quel est l'impact du rayonnement UV sur l'évolution chimique des molécules organiques ?

➤ Théorie : interaction matière/rayonnement

Lorsqu'une molécule organique est irradiée par un rayonnement ultraviolet, l'énergie des photons UV est absorbée par ses électrons les plus externes. On assiste à une transition électronique de l'état fondamental de la molécule vers un état excité. La nature de cette transition dépendra de l'énergie du photon incident ($n \rightarrow \sigma^*$ pour $\lambda \sim 180$ nm, $n \rightarrow \pi^*$ pour $\lambda \sim 290$ nm etc.).

La molécule possède alors un excédent d'énergie qu'elle pourra soit stocker ou évacuer via divers processus de désexcitation :

- *conversion interne* ou *conversion intersystème* : stockage de l'énergie reçue par un réarrangement des niveaux d'énergie des électrons de la molécule,
- *processus radiatifs* (fluorescence ou phosphorescence) : évacuation de l'énergie par la ré-émission d'un photon d'une longueur d'onde différente,
- *processus de transfert d'énergie* : stockage de l'énergie reçue via l'accroissement de l'énergie cinétique de vibration de la molécule et au final la

dissipation de cette énergie dans l'environnement de la molécule (molécules voisines, surface, solvant etc.),

- *processus de dissociation* (photolyse) : évacuation de l'énergie reçue via la dissociation de la molécule en deux fragments (radicaux). Les fragments produits peuvent alors se réarranger et réagir pour former de nouvelles molécules en fonction de leur environnement.

Parmi ces multiples processus de désexcitation, seule la dissociation aura un impact sur la structure de la molécule. L'étude de l'évolution des molécules organiques sous l'effet du rayonnement ultraviolet à la surface de Mars consiste donc à déterminer ces changements de structure pour certaines molécules ou à identifier des structures moléculaires aptes à stocker ou évacuer l'énergie sans se dissocier. Notons que dans le contexte de la surface de Mars actuelle, cette étude doit être préférentiellement menée sur des molécules en phase solide (cf. la matière organique d'origine météoritique, les molécules adsorbées sur des surfaces minérales etc.).

➤ *Résultats des expériences de simulation*

Afin d'étudier l'évolution chimique de molécules organiques directement exposées au flux UV atteignant la surface de Mars, diverses expériences de simulation ont été effectuées en laboratoire depuis la fin des années 1970. Le Tableau 2-2 présente un bilan des résultats obtenus par ces expériences jusqu'à aujourd'hui.

En 1979, Oro et Holzer exposent plusieurs molécules organiques aux UV émis par une lampe à mercure pendant 100 à 400 heures et entre -10 et 25°C : l'adénine, la glycine, le naphthalène et la poudre de météorite de Murchison (Oro et Holzer, 1979). Sous atmosphère de diazote, ils observent une stabilité de l'adénine et de la glycine par rapport au naphthalène qui est plus rapidement dégradé. En présence de dioxygène, ils constatent la dégradation rapide de toutes les molécules ainsi que de celles contenues dans Murchison. Ils identifient également plusieurs produits : l'acide glycolique et les gaz CO, CO₂ et NH₃ issus de la décomposition de la glycine en présence d'O₂, la 1,2-naphtoquinone, un produit d'oxydation du naphthalène en présence d'O₂, et la formation d'un résidu jaunâtre non identifié lors de l'irradiation du naphthalène en l'absence de dioxygène. Les auteurs concluent que toute molécule organique présente à la surface de Mars est rapidement dégradée sous l'effet du rayonnement UV et/ou des processus d'oxydation qui peuvent s'y produire. Toutefois, leur simulation est peu représentative des conditions de la surface de Mars. Les paramètres tels que l'irradiation (la lampe à mercure délivre essentiellement des photons à 254 nm), la température, ou encore l'environnement oxydant (seulement 0,13 % d'O₂ sur Mars) sont mal reproduits.

Dans les années 1990, Carol Stoker et ses collègues vont améliorer la représentativité des expériences de simulations en utilisant une lampe à arc de Xénon, délivrant une irradiance spectrale plus proche de celle éclairant la surface de Mars, avec une atmosphère de composition proche de celle de Mars, et une phase minérale représentative des connaissances du sol martien à l'époque, la palagonite (un mélange de minéraux d'altération du basalte par l'eau) (Stoker *et al.*, 1989; Stoker et Bullock, 1997). Les expériences d'irradiation ont été effectuées sur la molécule de glycine, en présence ou non de palagonite. Le méthane est détecté comme étant l'un des principaux produits de dégradation de la glycine. La présence de palagonite semble activer la synthèse d'hydrocarbures tels que l'éthane et l'éthylène, et accélérer la décomposition de la glycine. Les auteurs calculent un taux de photodécomposition de la glycine de $2,24 \times 10^{-4} \text{ gC m}^{-2} \text{ an}^{-1}$, une valeur 100 fois supérieure au flux de matière carbonée délivrée par les sources exogènes $1,65 \times 10^{-6} \text{ gC m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (Flynn, 1996) (cf. § 2.3.1.2). Dans ces conditions, les auteurs concluent que la surface de Mars serait donc dépourvue de toute molécule organique de structure semblable à la glycine : celles-ci seraient dégradées en hydrocarbures volatiles. Ils n'excluent cependant pas la présence de molécules organiques plus complexes à la surface de Mars (Stoker et Bullock, 1997).

Dans les années 2000, de nouvelles expériences de simulation sont effectuées dans des conditions représentatives des températures et pressions de la surface de Mars. ten Kate *et al.* (2006) montrent que la présence ou non d'une atmosphère de 7 mbar de CO_2 n'influence pas le taux de photodécomposition de la glycine. En revanche, le refroidissement de l'échantillon de glycine à la température moyenne de la surface de Mars (-60°C) diminue d'un facteur 7 le taux de photodécomposition. L'irradiation de dépôts de glycine d'environ 300 nm d'épaisseur, considérés comme optiquement fins, permet aux auteurs de déterminer un temps de demi-vie de la glycine à la surface de Mars d'environ 250 heures sous insolation maximale (ten Kate *et al.*, 2006). Notons cependant que la lampe à deutérium utilisée pour ces expériences possède une irradiance spectrale non représentative de celle atteignant la surface de Mars.

En 2005, le projet de simulation MOMIE, initié au LISA, permet l'irradiation de molécules organiques dans des conditions de température (-55°C) et d'irradiation (lampe à Xénon) représentatives de la surface de Mars (cf. § 3.3.1 pour l'historique du développement du dispositif). La photostabilité de plusieurs acides carboxyliques est étudiée (acétate d'ammonium, acide benzoïque, acide oxalique, acide phtalique, acide trimésique, acide mellitique) (Stalport *et al.*, 2009; Stalport *et al.*, 2010). Leur temps de demi-vie à la surface de Mars est estimé entre 0,67 (pour l'acide benzoïque) et 1192 heures (pour l'acide phtalique) (Tableau 2-2). Contrairement aux autres molécules étudiées, l'irradiation de l'acide mellitique produit un composé photorésistant identifié comme étant le produit d'une déshydratation de l'acide mellitique (trianhydride d'acide mellitique) (cf. § 3.2.1.5 pour plus de détails). Ce résultat montre pour la première fois

que certaines molécules seraient résistantes à l'irradiation UV dans les conditions de la surface de Mars. Parallèlement, Archer (2010) confirme la déshydratation de l'acide mellitique via une forte production de vapeur d'eau lors de l'irradiation UV de ce composé. Pour plusieurs autres molécules, Archer (2010) constate la formation de résidus solides bruns et la forte production des gaz CO₂ et CO.

Des expériences d'irradiation de molécules organiques ont également été effectuées en orbite basse terrestre afin de s'affranchir des lampes UV de laboratoire et de tirer profit du vrai spectre solaire (Cottin *et al.*, 2008) (missions UVolution et PROCESS). Des dépôts fins et homogènes de molécules organiques ont été préparés en présence ou non de "JSC Mars-1", un sol Hawaïen de composition proche du régolithe martien. Afin de couper tout rayonnement inférieur à 190 nm et reproduire le flux UV atteignant la surface de Mars, des fenêtres en silice fondue ont été utilisées (cf. annexe C). Les expériences effectuées lors de la mission UVolution ont permis de constater un effet catalytique du JSC Mars-1 sur la photodécomposition de l'acide α -amino isobutyrique (AIB), de l'acide phatlique et de l'acide mellitique (temps de demi-vie divisés par 1,5) (Stalport *et al.*, 2010). Celles réalisées lors de la mission PROCESS, dont j'ai participé à l'analyse post-exposition, ont seulement permis la détermination de limites supérieures de dégradation car le temps d'exposition durant cette mission a été très élevé, conduisant à la consommation totale des échantillons (Noblet *et al.*, 2012). La future mission d'exposition, Photochemistry on the Space Station (PSS) sur EXPOSE R2, pour laquelle je participe à l'élaboration des échantillons, se nourrira de l'expérience acquise par les missions précédentes (cf. annexe C).

Enfin, ces dernières années, suite à la détection de méthane dans l'atmosphère de Mars par plusieurs équipes (Formisano *et al.*, 2004; Krasnopolsky *et al.*, 2004; Mumma *et al.*, 2009), et des questions sur ses origines possibles, des expériences se sont focalisées sur l'émission de méthane résultant de la photodécomposition de la matière organique en conditions martiennes. Schuerger *et al.* 2011 ont détecté l'émission de méthane sur toutes les molécules qu'ils ont exposées au flux UV, les rendements les plus élevés étant obtenus pour le pyrène et l'acide benzoïque (cf. Tableau 2-2). D'autres études ont aussi constaté l'émission de grandes quantités de méthane suite à l'irradiation de poudre de météorite de Murchison (Keppler *et al.*, 2012; Schuerger *et al.*, 2012). Cependant, les mécanismes à l'origine de cette production de méthane sont obscurs (source d'hydrogène ?) et il est troublant de constater que plusieurs autres études n'ont pas observé l'émission de méthane en quantité détectable suite à l'irradiation UV de molécules organiques (Archer, 2010; Oro et Holzer, 1979).

Molécule	Temps de demi-vie extrapolé sur Mars (h)	Produits	Référence
Glycine	N.D.	acide glycolique, CO, CO ₂ , NH ₃ *	Oro et Holzer (1979)
	N.D.	méthane, éthane, éthylène	Stoker et Bullock (1997) et Stoker <i>et al.</i> (1989)
	17 – 27	N.D.	ten Kate <i>et al.</i> (2005)
	~ 250	N.D.	ten Kate <i>et al.</i> (2006)
	241 – 493	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2008)
	N.D.	méthane (++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	50 – 52	N.D.	Noblet <i>et al.</i> (2012)
Sérine	63 – 85	N.D.	Noblet <i>et al.</i> (2012)
D-alanine	2 – 4	N.D.	ten Kate <i>et al.</i> (2005)
Tryptophane	N.D.	résidu brun non identifié, CO ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ O, O ₂ , CH ₂ O ou H ₂ N ₂ , etc. (cf. référence)	Archer (2010)
Tryptophane + SiO ₂	N.D.	résidu brun non identifié, H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , CO, CHO ou C ₂ H ₅ ou HN ₂ , etc. (cf. référence)	Archer (2010)
Acide α-amino isobutyrique (AIB)	44 – 1062	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	N.D.	méthane (++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
AIB + JSC Mars-1	326 – 960	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
Acide octadécanoïque	N.D.	résidu jaunâtre non identifié	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Acide stéarique	N.D.	méthane (++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Acide benzoïque	0,67 – 0,88	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2009)
	N.D.	addition d'un ou de deux oxygènes (vibrations OH, CH)	Hintze <i>et al.</i> (2010)
	N.D.	méthane (+++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	N.D.	résidu brun non identifié, H ₂ O, CO ₂ , CO, C ₆ H ₆ , C ₃ H ₃ , C ₄ H ₃ , CHO ou C ₂ H ₅ , CH ₂ O ou C ₂ H ₆ , C ₃ H ₅	Archer (2010)
Acide oxalique	1,27 – 2,20	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2009)
Acide phtalique	218 – 925	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	N.D.	résidu brun non identifié, H ₂ O, CO, C ₄ H ₂ , CO ₂	Archer (2010)
	N.D.	méthane (++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	144 – 152	N.D.	Noblet <i>et al.</i> (2012)
	442 – 570	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
Acétate d'ammonium	255 – 371	N.D.	Stalport (2007)
Acide 1,2,4-benzène tricarboxylique + SiO ₂	N.D.	résidu brun non identifié, H ₂ O, CO ₂ , CO, CHO ou C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₃	Archer (2010)
Acide trimésique	122 – 317	N.D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)

Acide mellitique	~ 40	résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant	Stalport <i>et al.</i> (2009)
	19 – 169	résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	N.D.	résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant, H ₂ O, CO ₂ , CO, O ₂ , CHO ou C ₂ H ₅	Archer (2010)
Acide mellitique + JSC Mars-1	N.D.	produit non identifié, non photostable ?	Stalport <i>et al.</i> (2010)
Acide mellitique + SiO ₂	N.D.	résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant, H ₂ O, CO ₂ , CO, CHO ou C ₂ H ₅ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₃	Archer (2010)
Acide 3,5-dinitrobenzoïque + SiO ₂	N.D.	résidu brun non identifié, H ₂ O, CO ₂ , CO, NO, CHO ou C ₂ H ₅ , C ₂ H ₂ ou CN, C ₃ H ₅ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₃	Archer (2010)
Décanophénone	N.D.	addition d'un ou deux oxygènes (-OH), liaison(s) C=C ?	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Octadécane	N.D.	pas de produit solide, pas de changement de couleur	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Naphtalène	N.D.	résidu jaunâtre non identifié, n-butène, cyclohexane	Oro et Holzer (1979)
Phénanthrène	N.D.	résidu jaunâtre non identifié	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Anthracène	~ 29	N.D.	Dartnell <i>et al.</i> (2012)
Pérylène	~ 60	N.D.	Dartnell <i>et al.</i> (2012)
Pyrène	N.D.	méthane (+++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	~ 60	N.D.	Dartnell <i>et al.</i> (2012)
Diploptène	87 – 139	N.D.	Stalport (2007)
Glucose	N.D.	méthane (++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Adénosine triphosphate (ATP)	~ 542	adénosine diphosphate	Schuerger <i>et al.</i> (2008)
	N.D.	méthane (+)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Adénosine + phosphate	N.D.	adénosine monophosphate	Gontareva (2005)
ADN	N.D.	méthane (+)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Adénine	N.D.	pas de produit identifié	Oro et Holzer (1979)
	N.D.	méthane (+)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Kérogène	N.D.	méthane (++)	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Matière organique chondritique (Murchison)	N.D.	méthane (+++)	Schuerger <i>et al.</i> (2012) Keppler <i>et al.</i> (2012)

Tableau 2-2 : Bilan des travaux sur l'évolution de composés organiques solides purs ou en présence de minéraux soumis au rayonnement UV simulé de la surface de Mars. Le "JSC Mars-1" est un sol provenant d'un volcan Hawaïen de composition proche du régolithe martien analysé par Viking 1 et 2 (~70% de SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃). Les temps de vie ont été extrapolés pour le flux maximal de photons à la surface de Mars (cf. chapitre 3 et Patel *et al.* (2002)). L'efficacité relative de la production de méthane, déterminée par (Schuerger *et al.*, 2011), est indiquée par les signes "+". Les produits gazeux sont classés par ordre d'abondance décroissante. "N.D." signifie "non déterminé". (* produits détectés par Oro et Holzer (1979) en présence de dioxygène)

D'autre part, le Tableau 2-2 révèle qu'il existe encore de nombreuses inconnues sur la nature des produits d'évolution. Quel est le lien entre la phase gazeuse émise et les produits solides obtenus ? Quelle est la nature chimique des résidus colorés ? Pour les molécules ayant fait l'objet de plusieurs études (glycine, acide phtalique, acide mellitique), la disparité des valeurs des temps de demi-vie obtenus invite également à s'interroger sur l'influence de la nature des échantillons, de la source de rayonnement UV et de l'extrapolation des données expérimentales au flux UV de la surface de Mars. Dans le cadre de ce travail de thèse, chacun de ces questionnements fera l'objet d'une attention particulière (cf. chapitre 3 et chapitre 4).

Au bilan, le Tableau 2-2 montre que l'exposition de molécules organiques au rayonnement UV atteignant la surface de Mars induit leur évolution en seulement quelques dizaines ou centaines d'heures (sous insolation maximale constante) contre $\sim 10^8$ ans pour les particules énergétiques (cf. 2.4.1 et Figure 2-21). Ainsi, même si l'énergie d'un photon UV (quelques eV) est bien plus faible que celle d'une particule énergétique (> 100 MeV), le flux nettement plus élevé des photons UV en fait des acteurs de premier plan pour l'évolution chimique à la surface de Mars. De plus, le rayonnement UV serait à l'origine de plusieurs processus d'oxydation impactant aussi les molécules organiques (cf. paragraphe suivant).

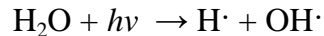
2.4.3. Les processus d'oxydation

Nous avons évoqué au paragraphe 2.2.2 l'oxydation progressive des roches constituant la surface de Mars lors de l'Amazonien. Ainsi, aujourd'hui entre 20 et 30% du fer affleurant à la surface est sous forme oxydée Fe^{3+} (McSween *et al.*, 2010). D'autre part, les résultats des expériences menées par les sondes Vikings 1 et 2 en 1976 ont montré que le sol martien était très réactif et que sa réactivité pouvait s'expliquer par la présence d'un ou plusieurs oxydants (Klein, 1978). Quels sont ces oxydants et quels sont les processus d'oxydation susceptibles d'avoir un impact sur les molécules organiques à la surface de Mars ?

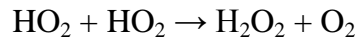
2.4.3.1. Processus d'oxydation liés à l'eau et/ou au peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Voies de formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

La production d'oxydants commence dans la haute atmosphère martienne où des photons UV de longueur d'onde inférieure à 180 nm induisent la photolyse de la vapeur d'eau H_2O présente à l'état de trace (Parkinson et Yoshino, 2003) :



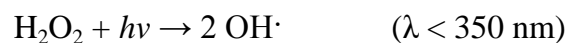
La recombinaison des radicaux $H\cdot$ avec O_2 (provenant la photolyse du CO_2) conduit à la production de radical peroxyde HO_2 . Puis la dimérisation de deux radicaux HO_2 donne enfin le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Encrenaz *et al.*, 2012) :



Une fois produit dans l'atmosphère, ce H_2O_2 peut diffuser jusqu'à la surface où il peut condenser, s'adsorber sur les grains minéraux et éventuellement pénétrer en profondeur dans le régolithe. Toutefois, la concentration en H_2O_2 dans l'atmosphère martienne, mesurée en 2003 (Encrenaz *et al.*, 2004), est comprise entre 20 et 40 ppbv, une valeur bien trop faible pour expliquer à elle seule l'oxydation de la surface de Mars (Atreya *et al.*, 2007). Cette concentration pourrait néanmoins être localement multipliée par plus de 200 lors d'événements tels que des tempêtes et des tourbillons de poussière, fréquents à la surface de Mars. Les mouvements tourbillonnant des grains de poussières chargés électriquement peuvent produire des champs électriques relativement puissants par effet triboélectrique (Delory *et al.*, 2006). Le CO_2 et l'eau, beaucoup plus abondante en surface, conduisent via des réactions électrochimiques à la production d' H_2O_2 pouvant directement diffuser dans le régolithe (Atreya *et al.*, 2006). Enfin, d'autres auteurs ont aussi suggéré la formation de H_2O_2 à partir de givre d'eau à la surface de grains d'olivine, de pyroxène ou de pyrite (Davila *et al.*, 2008; Huguenin *et al.*, 1979).

Le radical hydroxyl $OH\cdot$ et les réactions de Fenton et photo-Fenton

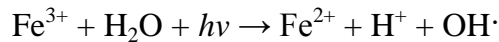
Le H_2O_2 présent à la surface, s'il est exposé au rayonnement UV, pourra être dissocié en radicaux hydroxyl $OH\cdot$ (Sander *et al.*, 2006) :



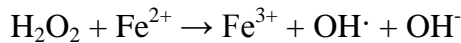
Le radical hydroxyle $OH\cdot$ est l'un des plus puissants oxydants connus pour les molécules organiques. Une fois produit, il peut directement réagir avec les molécules organiques présentes, via abstraction d'un atome d'hydrogène ou addition sur le squelette carboné.

En présence d'eau, le radical hydroxyl peut également être produit :

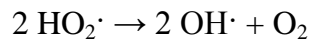
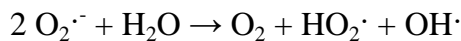
- en surface, par la réaction de photo-Fenton (présence d'UV) (Walling, 1975) :



- en sous-sol, par la réaction de Fenton (absence d'UV et présence de Fe^{2+}) (Fenton, 1884) :



D'autre part, l'adsorption de dioxygène O_2 (0,13% dans l'atmosphère actuelle de Mars) à la surface de minéraux peut conduire, sous l'effet du rayonnement UV, à la production de radicaux superoxydes $\text{O}_2\cdot^-$ (cf. paragraphe suivant), qui en présence d'eau donneront des radicaux hydroxyls (Yen, 1999) :



Si actuellement les conditions atmosphériques empêchent la stabilité de l'eau à l'état liquide à la surface de Mars, l'eau pourrait néanmoins être présente sous forme de films liquides d'épaisseur moléculaire autour de grains minéraux et permettre à ces réactions d'avoir lieu dans le régolithe (Möhlmann, 2010; Möhlmann, 2004).

Evolution des molécules organiques soumises aux réactions d'oxydation induites par $\text{OH}\cdot$, H_2O_2 et H_2O

Ainsi, il existerait de multiples voies potentielles de formation du radical hydroxyl sur Mars. Connaissant l'impact du radical $\text{OH}\cdot$ tel qu'il est étudié en chimie organique, le chimiste Benner *et al.* (2000) ont proposé que les molécules organiques présentes à la surface de Mars seraient totalement oxydées par $\text{OH}\cdot$, jusqu'à la formation de produits finaux d'oxydation. En particulier, l'un des produits d'oxydation des composés aromatiques seraient l'acide benzène hexacarboxylique, ou acide mellique (Figure 2-23) (Benner *et al.*, 2000).

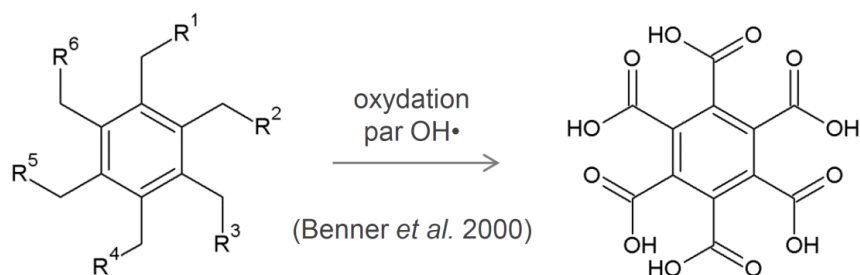


Figure 2-23 : Oxydation d'un centre benzénique (inclus par exemple dans une macromolécule complexe type kérogène, comme dans les météorites) sous l'effet du radical OH• et formation d'un acide hexacarboxylique (acide mellitique) (Benner *et al.*, 2000).

Au niveau expérimental, Garry *et al.* (2006) ont montré que la présence de traces de vapeur d'eau lors de l'irradiation UV d'analogues de sol martien contenant des acides aminés à -60°C et dans une atmosphère de CO₂ aboutit à une forte dégradation des acides aminés. La formation de films d'eau sur les grains minéraux lors de la simulation et l'occurrence de réactions similaires à celles évoquées ci-dessus pourrait expliquer les résultats obtenus (Garry *et al.*, 2006). Notons que la même expérience effectuée sur des échantillons de molécules organiques pures n'a pas permis de mettre en évidence un effet de l'eau sur la photodissociation des molécules (ten Kate *et al.*, 2006). Aux longueurs d'onde atteignant la surface de Mars ($\lambda > 190$ nm), la photolyse de l'eau produisant des radicaux hydroxyl est en effet négligeable, elle n'est efficace que pour des longueurs d'onde inférieures à 180 nm (Parkinson et Yoshino, 2003).

Johnson *et al.* (2011) ont également montré que l'irradiation UV, en conditions atmosphériques de la surface de Mars (+0,02% d'eau), d'un mélange d'environ 4 centimètres d'épaisseur d'acides aminés et de minéraux (basalte, hématite, sulfate de magnésium, montmorillonite etc.) induisait leur décomposition, même sous 1 à 3 centimètres de profondeur. Les auteurs ont ainsi mis en évidence l'existence d'un "front d'oxydation" lié à la diffusion de l'eau dans les premiers centimètres du régolithe.

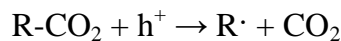
Enfin, McDonald *et al.* (1998) ont étudié la cinétique d'oxydation de macromolécules, l'acide humique et des tholins de Titan, dans une solution à 30% de H₂O₂. Le temps de demi-vie à -58°C serait de 0,35 ans pour les tholins et 24 ans pour l'acide humique, et ces valeurs atteignent respectivement 2700 ans et $3,2 \times 10^{12}$ ans à -123°C. Les auteurs suggèrent que ce type de macromolécule pourrait être stable sur de longues durées géologiques principalement dans les régions polaires de la planète Mars.

2.4.3.2. Photocatalyse induite par les oxydes de métaux de transition

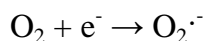
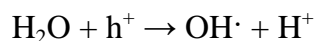
La surface de Mars est riche en oxydes métalliques, résultat de l'altération des roches lors de l'Amazonien par le rayonnement UV et les oxydants atmosphériques évoqués précédemment (Bibring *et al.*, 2006). En particulier, les oxydes de fer (III) sont présents partout à la surface, principalement sous forme de nanoparticules d'hématite (Fe_2O_3), de goethite (FeOOH) ou de magnétite (Fe_3O_4) (McSween *et al.*, 2010; Morris *et al.*, 2000; Morris *et al.*, 2004; Rieder *et al.*, 1997). L'anatase (TiO_2) est également présente et représenterait 1% du sol (Rieder *et al.*, 1997). Or, ces oxydes de minéraux de transition sont des semi-conducteurs, capables de catalyser des réactions d'oxydoréduction au niveau de leur surface (Quinn et Zent, 1999).

Du fait de leur propriété de semi-conducteurs, les oxydes métalliques peuvent absorber le rayonnement ultraviolet. Cette absorption se traduit par la formation de paires "électron/trou" (e^-/h^+) au sein de leur structure cristalline. Puis ces paires "électron/trou" migrent à la surface du minéral. Si des molécules sont adsorbées à la surface, il peut alors se produire des transferts électroniques entre les molécules et les paires "électron/trou", c'est à dire des réactions d'oxydoréduction.

Ilya Shkrob et ses collègues ont démontré l'efficacité de ces réactions de photocatalyse en irradiant à 355 nm et à basse température (-196 à -73°C) des oxydes présentes dans le sol martien (hématite, goethite, anatase). Cette longueur d'onde n'induisant pas la photolyse directe des molécules organiques (cf. paragraphe précédent), les auteurs ont néanmoins constatés que des acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques, tels que ceux proposés par Benner *et al.* (2000), ainsi que des acides aminés et peptides, adsorbés sur ces oxydes, sont efficacement décomposés en CO_2 et CH_4 via des réactions de type photo-Kolbe (Shkrob et Chemerisov, 2009; Shkrob *et al.*, 2010). Lors de ces réactions, le transfert de charge entre la molécule organique et un trou h^+ du minéral conduit au clivage des fonctions carboxyliques et à la production d'un radical alkyl :



D'autre part, si des molécules d'eau, de dioxygène ou de peroxyde d'hydrogène sont également adsorbées à la surface des oxydes minéraux, elles peuvent aussi subir des réactions d'oxydoréduction conduisant à la formation d'espèces très réactives. Par exemple, l'eau peut être oxydée en radical hydroxyle OH^\cdot et l'oxygène réduit en radical superoxyde $\text{O}_2^\cdot^-$ (d'autres voies de production de $\text{O}_2^\cdot^-$, via H_2O ou H_2O_2 , sont aussi envisagées cf. Zent *et al.* (2008)) :



Ces espèces radicalaires, très réactives, peuvent alors à leur tour réagir avec les molécules organiques voisines et accélérer leur dégradation, comme nous l'avons évoqué pour $\text{OH}\cdot$. Les radicaux superoxydes peuvent soit donner des radicaux hydroxyls en présence d'eau (cf. paragraphe précédent), soit réagir eux-mêmes avec les molécules organiques et les oxyder efficacement (Yen *et al.*, 2000). Les résultats expérimentaux, présentés au paragraphe précédent, obtenus par Garry *et al.* (2006) et Johnson *et al.* (2011) en présence notamment d'hématite, pourraient s'expliquer entre autres par l'occurrence de réactions de photocatalyse.

Outre les semi-conducteurs (hématite, TiO_2 etc.), il est possible que ces mécanismes de photocatalyse puissent aussi concerner sur Mars d'autres oxydes métalliques ou des silicates, grâce à la gamme UV étendue des photons (jusqu'à 190 nm) et aux défauts présents dans les structures cristallines (Zent *et al.*, 2008).

La Figure 2-24 présente un schéma bilan des processus d'oxydation évoqués ci-dessus.

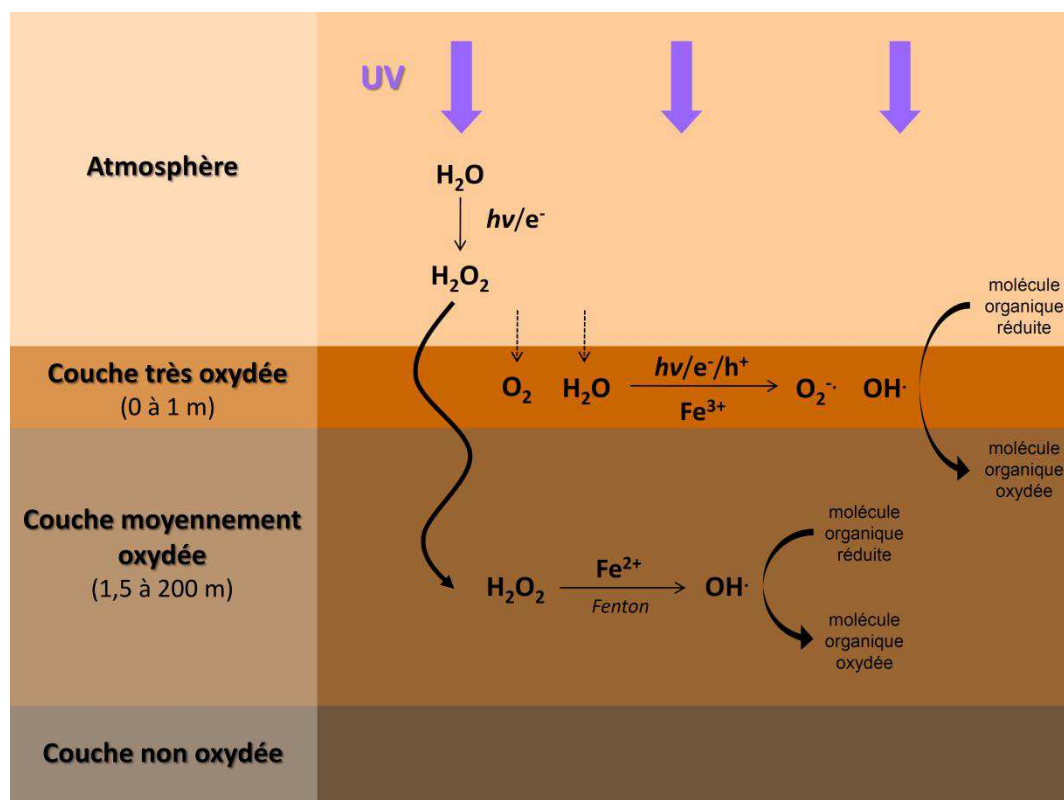


Figure 2-24 : Schéma bilan présentant quelques processus d'oxydation possibles dans le sol martien. (d'après Noblet *et al.*, en préparation)

2.4.3.3. D'autres sources d'oxydation dans l'environnement martien ?

Plusieurs autres processus d'oxydation potentiels ont été évoqués pour expliquer l'apparente absence de molécules organiques dans le régolithe et les résultats des expériences biologiques des sondes Vikings.

Lors des tempêtes ou tourbillons de poussière, outre la formation de H_2O_2 (cf. § 2.4.3.1), des ions et molécules neutres excités (CO_2^+ , CO^+ , CO etc.) pourraient aussi oxyder les molécules organiques, comme cela a été démontré expérimentalement avec la formation de groupements $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{C}$ sur des molécules mères (Hintze *et al.*, 2010). Par ailleurs, divers oxydants reproduisant les résultats des expériences biologiques menées par les sondes Vikings, tels que divers peroxydes (KO_2 , ZnO_2 , MnO_2 etc.), des nitrates (ONOO^-) (Zent et McKay, 1994), des sels de ferrate Fe^{6+} (FeO_4^{2-}) (Tsapin *et al.*, 2000) ou encore des argiles de type smectite (montmorillonite) contenant du Fe^{3+} en cations compensateurs (Banin et Margulies, 1983), ont été proposés. D'autre part, par analogie avec le sol du désert d'Atacama sur Terre, Quinn *et al.* (2005) propose que des acides produits par photochimie et dissous dans des films d'eau, tels que H_2SO_4 ou HNO_3 , pourraient jouer un rôle actif dans l'oxydation des minéraux et des molécules organiques.

Enfin, en 2008, l'analyse électrochimique d'une suspension de régolithe martien effectuée *in situ* par l'atterrisseur Phoenix a permis la détection d'une quantité significative (~0,6% en masse) de perchlorate de magnésium (MgClO_4) (Hecht *et al.*, 2009). Cette détection a été récemment confirmée à un tout autre endroit de la planète par l'instrument SAM du robot Curiosity (Archer *et al.*, 2013). La présence de perchlorates sur Mars serait donc globale, mais leur origine est encore incertaine. Plusieurs modes de formation ont été proposés à partir d'espèces chlorées (Cl_2 , HCl) émises par l'activité volcanique : via photochimie UV dans l'atmosphère (Catling *et al.*, 2010) ou à la surface d'oxydes de métaux de transition (Schuttlefield *et al.*, 2011), ou encore via radiolyse de glaces de CO_2 par des électrons produits par des particules énergétiques (Kim *et al.*, 2013) (cf. § 2.4.1). Les perchlorates sont des oxydants forts à haute température, mais dans les conditions de la surface de Mars ils n'oxyderaient pas facilement les molécules organiques (Hecht *et al.*, 2009). Toutefois, la formation de dérivés plus réactifs (ClO^- , O_2^-) sous l'effet des particules énergétiques, et peut-être du rayonnement UV, ne peut être exclue (Quinn *et al.*, 2013).

Au bilan, on constate que les processus d'oxydation sont étroitement liés au rayonnement UV provoquant la production d'oxydants par photochimie, ou activant des réactions de photocatalyse à la surface. D'autre part, les phénomènes triboélectriques et la présence de films d'eau dans le régolithe, favorisés par le climat froid et aride caractérisant l'Amazonien, ont très certainement été actifs durant toute cette période de l'histoire de Mars. Les processus d'oxydation évoqués ci-dessus seraient donc actifs depuis au moins 3 milliards d'années.

2.4.3.4. Les données *in-situ* : une oxydation modérée, limitée en profondeur ?

Malgré de nombreuses sources d'oxydations potentielles proposées par une littérature très riche consécutive aux missions Vikings qui avaient mis en évidence une réactivité particulière sur sol, les données obtenues jusqu'à maintenant par les missions d'exploration *in situ* semblent témoigner d'une oxydation modérée de la surface de Mars.

Si la présence de perchlorates (MgClO_4) en quantité significative est bien confirmée, le pH du sol martien mesuré par Phoenix est de $7,7 \pm 0,1$ (Kounaves *et al.*, 2010), donc basique, et son potentiel d'oxydoréduction ($E_h = 253 \pm 6$ mV) est modéré, comparable à des sols terrestres (Quinn *et al.*, 2011). Si des composés à fort potentiel d'oxydoréduction sont présents dans le régolithe (peroxydes, Fe^{2+} etc.), ils représenteraient moins de 1 ppm.

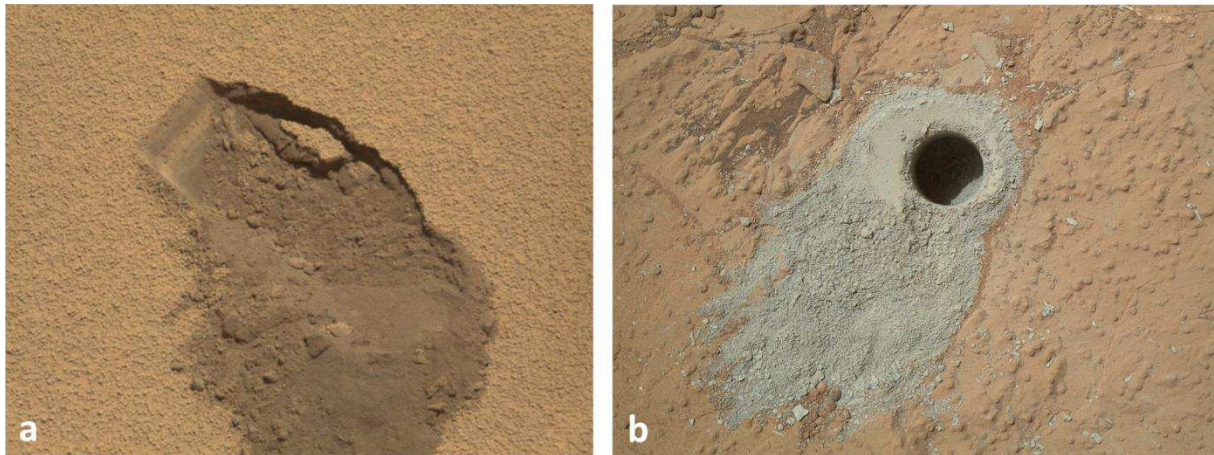


Figure 2-25 : (a) Marque laissée par un prélèvement de régolithe effectué sur la dune « Rocknest » par le robot Curiosity, révélant un sous-sol plus sombre que la surface. (b) Forage d'environ 6 cm de profondeur réalisé par Curiosity dans la roche « Cumberland » et révélant un matériau gris-vert, apparemment peu ou pas oxydé, en tout cas à faible teneur en oxyde de fer. (crédits : NASA/JPL-Caltech/MSSS)

Enfin, des incertitudes persistent sur la profondeur de pénétration des potentiels oxydants dans le sol martien. Pour le H_2O_2 , les modèles existant donnent une diffusion comprise entre quelques centimètres à quelques centaines de mètres (Bullock *et al.*, 1994; Davila *et al.*, 2008; Zent, 1998). Notons toutefois que les images et les données Mössbauer renvoyées par les robots, Spirit, Opportunity et Curiosity, révèlent une couche minérale très oxydée sur les roches basaltiques et sur le régolithe, de seulement quelques millimètres d'épaisseur (Figure 2-25) (Bibring *et al.*, 2006). De plus, les résultats

préliminaires des premières analyses de régolithe (à Rocknest) ou de poudre de roche⁴ (à John Klein) par le robot Curiosity révèlent la présence de sulfure d'hydrogène H₂S, un composé réduit, émis lors du chauffage des échantillons (Mahaffy *et al.*, 2013). Par ailleurs, si l'émission de méthane sur Mars est confirmée, des modélisations montrent que sa nature réductrice pourrait induire une oxydation de la surface par H₂O₂ limitée au premier centimètre (Chassefière, 2009; Chassefière et Leblanc, 2011). Les premiers centimètres du sol martien ne seraient donc pas totalement oxydés.

Si quelques études se sont penchées sur l'évolution de molécules organiques dans des conditions d'oxydation probables de la surface de Mars, elles restent très peu nombreuses. Ainsi, des incertitudes persistent sur le temps caractéristique de ces réactions d'oxydation et leur impact sur la structure des molécules. Dans le cadre de ce travail, nous tenterons de préciser l'impact d'une argile riche en fer sur l'évolution des molécules organiques (cf. § 3.2.2 et § 4.2).

2.5. La recherche de molécules organiques aujourd'hui sur Mars

2.5.1. Les réservoirs potentiels de molécules organiques : apports des sources et potentiels de préservation

L'étude de l'histoire géologique de Mars (cf. § 2.2.1) nous a permis d'identifier plusieurs "réservoirs" de molécules organiques dans l'environnement martien, chacun caractérisé par une minéralogie particulière :

- les environnements sédimentaires (phyllosilicates, carbonates),
- évaporitiques (sulfates, halites),
- hydrothermaux (silice, serpentine, carbonate, phyllosilicates),
- le régolithe (minéraux magmatiques, oxydes de fer et autres, argiles),
- les dépôts de glace d'eau,
- et, dans une moindre mesure, les roches basaltiques.

Durant l'histoire géologique de la planète, chacun de ces réservoirs a subi l'action des sources (endogènes ou exogènes, biotiques ou abiotiques) et des puits ou processus d'évolution (liés au changement global) des molécules organiques que nous avons

⁴ "Major Gases Released from Drilled Samples of the 'John Klein' Rock" : http://www.nasa.gov/mission_pages/msl/multimedia/pia16835.html

détaillés dans ce chapitre. La synthèse des données bibliographiques présentées dans ce chapitre est effectuée via la Figure 2-26 et le Tableau 2-3.

La Figure 2-26 présente la chronologie de l'histoire de Mars sur laquelle ont été replacés les sources, réservoirs et puits de molécules organiques qu'a connu l'environnement martien.

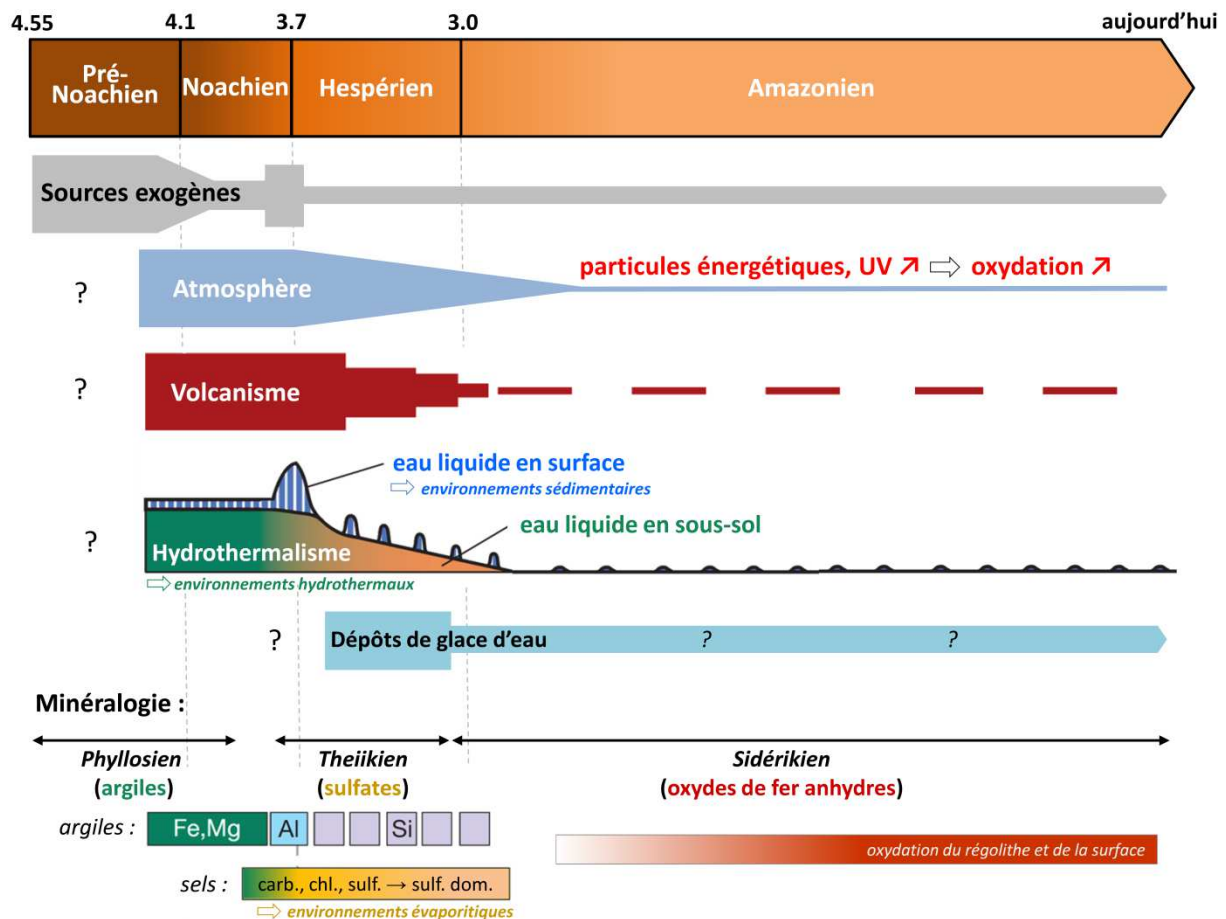


Figure 2-26 : Schéma bilan de la chronologie de l'histoire de Mars de -4,55 milliards d'années à aujourd'hui, d'après Carr et Head III (2010) et Ehlmann *et al.* (2011), et ses implications sur les sources, puits et réservoirs de molécules organiques indiqués au Tableau 2-3. Abréviations : carb., carbonates; chl., chlorites; sulf., sulfates; sulf. dom., sulfates dominants.

Le Tableau 2-3 présente lui un bilan des relations entre sources, réservoirs et puits de molécules organiques sur Mars : par quelles sources chacun des réservoirs a-t-il été alimenté ? quels sont les potentiels de préservation de chaque réservoir et leur taux d'exposition aux UV, particules énergétiques et processus d'oxydation susceptibles de faire évoluer les molécules organiques ?

L'intensité relative des sources dans chacun des réservoirs, indiquée dans le Tableau 2-3, est donnée pour des réservoirs "en cours de formation", c'est à dire en présence d'eau liquide dans les environnements sédimentaires, hydrothermaux et évaporitiques ou en cours de cristallisation pour le magma. Cependant, lorsqu'un réservoir a cessé sa formation, des échanges avec les autres réservoirs sont possibles (étoiles grises). Ainsi par exemple, les argiles profondes potentiellement formées par hydrothermalisme lors du Pré-Noachien ont été exposées à la surface via des cratères d'impacts et/ou des écoulements d'eau lors des périodes suivantes (Noachien, Hespérien) (cf. § 2.2.1). Ces minéraux ont donc pu être de nouveau exposés à des sources (exogènes et atmosphériques par exemple) de molécules organiques qui n'étaient a priori pas abondantes lors de leur formation.

Les impacts des processus d'évolution des molécules organiques (UV, particules énergétiques et oxydation), sont indiqués dans le Tableau 2-3 en terme de profondeur du réservoir impactée par chaque puits. Dans les environnements rocheux "durs", l'impact du rayonnement UV et des processus d'oxydation est limité aux premiers nanomètres ou micromètres (cf. § 2.4.2 et § 2.4.3.4) tandis que les particules énergétiques (GCR et SEP) pénètrent jusqu'à quelques mètres de profondeur (cf. § 2.4.1). Les réservoirs tels que le régolithe ou les dépôts de glace, moins denses, ont des propriétés particulières (impacts, érosion éolienne, sublimation, diffusion de l'eau et des oxydants etc.) impliquant une profondeur de pénétration des photons UV et des processus d'oxydation plus importante. Remarquons enfin que cette notation n'indique pas la cinétique propre à chacun des processus. Or, comme nous l'avons évoqué (cf. § 2.4.1 et § 2.4.2), du fait de leur flux dans l'environnement martien, les photons UV impactent les molécules organiques à une échelle de temps de plusieurs ordres de grandeur inférieure aux particules énergétiques.

Tableau 2-3 : (page suivante)

Bilan des relations entre sources, réservoirs et puits de molécules organiques à la surface ou proche sous-surface de Mars. Le nombre de * donne une indication de l'abondance des sources dans chacun des réservoirs : *** = source majoritaire, ** = source potentiellement abondante, * = source possible, * = source moins probable ou éventuellement possible via des échanges entre réservoirs. Dans la colonne "Impacts des puits", le nombre de + indique la profondeur d'impact : + = impact superficiel (quelques nanomètres ou micromètres), ++ = impact sur plusieurs centimètres ou mètres (lié à la profondeur de pénétration, à la dynamique du milieu : vent, cratères), mais ils ne rendent pas compte de la cinétique. Potentiels de préservation d'après Summons *et al.* (2011). Abréviations : HAP = hydrocarbures aromatiques polycycliques, UV = rayonnement ultraviolet, GCR et SEP = particules énergétiques incluant les rayons cosmiques galactiques (GCR) et les particules énergétiques solaires (SEP).

Sources de molécules organiques dans l'environnement martien					Evolution des molécules		
Réservoirs susceptibles d'avoir concentré des molécules organiques et aperçu de leur minéralogie :	Exogènes	Atmosphériques	Hydrothermales	Biologiques	Magmatiques	Potentiel(s) de préservation des molécules organiques	Impact des puits
	matière organique insoluble, HAP, acides carboxyliques, acides aminés etc.	acides aminés, molécules azotées, matière organique insoluble etc.	hydrocarbures, HAP, acides gras, acides aminés, hétérocycles azotés etc.	acides aminés, bases azotées, sucres, porphyrines, biomarqueurs (géohopanoïdes etc.)	hydrocarbures, HAP	UV	oxydation GCR et SEP
Environnements sédimentaires phyllosilicates carbonates	**	**	*	**	*	grande surface spécifique (argiles) pour l'adsorption, enfouissement rapide	+ + ++
Environnements évaporitiques sulfates halites	**	**	*	*	*	adsorption, co-précipitation minéral/molécules, enfouissement rapide	+ + ++
Environnements hydrothermaux silice serpentine carbonates phyllosilicates	*	*	***	**	*	adsorption, co-précipitation, encapsulation dans la matrice minérale	+ + ++
Régolithe minéraux magmatiques, silice, oxydes de fer, argile	**	*	*	*	*	enfouissement mais érosion éolienne et excavation par impacts	++ ++ ++
Dépôts de glace d'eau	**	*	*	*	*	enfouissement mais changements climatiques	++ ++ ++
Basaltes	*	*	*	*	**	co-précipitation de la matrice minérale et des molécules	+ + ++

2.5.2. Etat des lieux et perspectives de la recherche de molécules organiques dans le sol de Mars

Au vue des sources et réservoirs potentiels (Tableau 2-3), il ne fait guère de doute que des molécules organiques sont bien présentes à la surface de Mars. L'analyse de météorites martiennes tombées sur Terre semble en particulier confirmer la présence de molécules telles que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou encore des acides aminés (Callahan *et al.*, 2013; Steele *et al.*, 2013; Steele *et al.*, 2012).

Cependant, à ce jour, aucune détection définitive n'a pu être effectuée par les missions d'exploration *in situ* : Vikings 1 et 2 en 1976 et Phoenix en 2008. Les atterrisseurs Vikings ont analysé le régolithe martien (Figure 2-27) respectivement dans Chryse Planitia, Utopia Planitia et Vastitas Borealis, soit des terrains relativement récents à l'échelle de l'histoire de Mars (Amazonien). Comme nous l'évoquions au paragraphe 1.3.4, leurs analyses n'ont pas permis de confirmer la présence de molécules organiques dans les échantillons de régolithe prélevés (Biemann, 1979; Biemann et Lavoie, 1979; Biemann *et al.*, 1976; Boynton *et al.*, 2009). Les analyses de Vikings 1 et 2, effectuées par pyrolyse des échantillons puis séparation et détection des produits formés respectivement par chromatographie à phase gazeuse et spectrométrie de masse, seuls de la vapeur d'eau, du CO₂ et des traces de chlorométhane ClCH₃ et dichlorométhane Cl₂CH₂ ont été détectés (Biemann *et al.*, 1976; Biemann *et al.*, 1977). Ces deux derniers composés ont été à l'époque considérés comme issus d'une contamination de l'appareil d'analyse par des solvants d'origine terrestre. Ainsi, aucune molécule organique provenant des échantillons de régolithe n'a été formellement détectée. Or, même si ces atterrisseurs ne se sont pas posés sur les terrains anciens probablement les plus propices à la concentration de molécules organiques, on s'attendait tout de même à détecter la présence de molécules constamment apportées à la surface de la planète par le flux micrométéoritique. Cette non-détection de molécules organiques peut s'expliquer de plusieurs manières :

- (1) l'absence de molécules organiques dans les échantillons prélevés (Biemann, 2007; Biemann et Bada, 2011), ou
- (2) la faible sensibilité des instruments d'analyse utilisés pour détecter les molécules organiques contenues dans le sol (Navarro-Gonzalez *et al.*, 2006), ou
- (3) le mode de fonctionnement des instruments, induisant la décomposition des molécules organiques sous l'effet d'une réactivité particulière des constituants du sol martien lors du chauffage (Navarro-González *et al.*, 2010; Navarro-Gonzalez *et al.*, 2011), ou ne permettant pas la détection de certaines structures moléculaires potentiellement présentes dans le sol martien (Benner *et al.*, 2000).

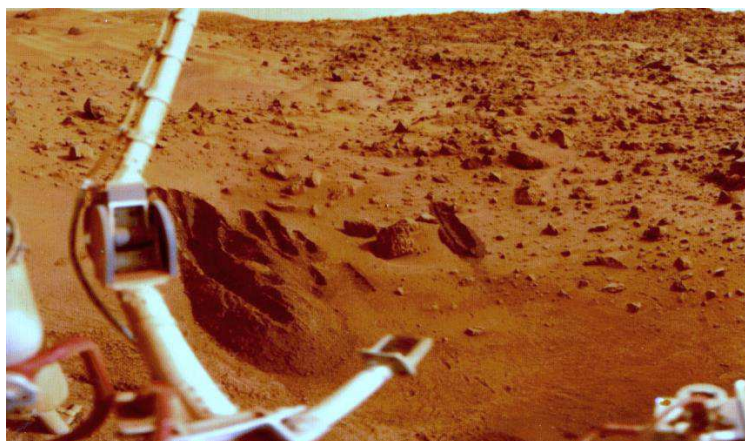


Figure 2-27 : Tranchées creusées dans le régolithe martien par l'atterrisseur Viking 1 dans Chryse Planitia (crédits : NASA/JPL)

Depuis 2008 et la détection par l'atterrisseur Phoenix de $\sim 0,6$ % de sel de perchlorate (MgClO_4) dans le régolithe (cf. § 2.4.3.3), l'hypothèse n°3 est privilégiée. En effet, selon des résultats récents (Archer, 2010; Navarro-González *et al.*, 2010; Steininger *et al.*, 2012; Steininger *et al.*, 2013), ces perchlorates, en se décomposant lors du chauffage des échantillons, pourraient être à l'origine de l'oxydation des molécules organiques présentes dans le sol en petits fragments organiques chlorés tels que le chlorométhane et le dichlorométhane détectés par Vikings 1 et 2.

La présence de perchlorate dans le régolithe martien, récemment confirmée par le robot Curiosity (Archer *et al.*, 2013), conduit donc à la ré-analyse des résultats obtenus par les atterrisseurs Vikings. Ainsi, une quantité de molécules organiques de l'ordre du ppm (partie par million) pourrait être présente dans le régolithe martien (Navarro-González *et al.*, 2010). Quant à l'atterrisseur Phoenix, il a détecté une émission de CO_2 à basse température ($\sim 400^\circ\text{C}$) qui pourrait être liée à la présence de quelques ppm de molécules organiques, bien qu'il puisse aussi s'agir de la décomposition de carbonates ou de CO_2 adsorbé dans le sol (Archer, 2010; Boynton *et al.*, 2009).

Si le régolithe martien contient donc bien des molécules organiques, de quel type de molécules s'agit-il ? Nous avons mis en évidence de nombreuses sources possibles de molécules organiques à la surface de Mars. Mais comment ces molécules évoluent-elles sous l'effet des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars ? À quelle échelle de temps agissent ces processus d'évolution ? Quelles structures chimiques sont les plus stables ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, **mon travail de thèse a porté sur la réalisation d'expériences de simulation en laboratoire permettant de comprendre les processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars.**

Quels sont les paramètres environnementaux et les cibles organiques et minérales retenues dans le cadre de ce travail ? Ce chapitre 2 a permis de mettre en évidence que la source actuelle majoritaire de molécules organiques dans le régolithe serait l'apport exogène, en particulier via le flux micrométéoritique, et que le rayonnement ultraviolet ainsi que les processus d'oxydation seraient les principaux moteurs de l'évolution des molécules organiques dans ce milieu dynamique, les particules énergétiques agissant sur des échelles de temps beaucoup plus longues (cf. Tableau 2-3 et § 2.4.1 et § 2.4.2).

J'ai donc focalisé mon travail sur **l'impact du rayonnement ultraviolet et des processus d'oxydation sur l'évolution de molécules organiques représentatives des sources**, en particulier exogènes, **et potentiellement résistantes** à ces conditions environnementales. La présentation de ce travail expérimental sera l'objet du chapitre suivant.

Enfin, afin d'inscrire mon travail expérimental dans le contexte actuel de la recherche de molécules organiques à la surface de Mars, j'ai réalisé des expériences en présence **d'une phase minérale représentative de sites** sélectionnés pour l'envoi des missions d'analyse *in situ* actuelles et futures. En effet, contrairement aux missions précédentes qui se sont posées dans des terrains relativement jeunes, où seul le régolithe était accessible pour l'analyse de la matière organique, la mission actuelle Mars Science Laboratory (MSL) et les missions futures (ExoMars, MSL 2 etc.) ont pour objectif d'analyser d'autres réservoirs qui ont pu concentrer la matière organique de manière plus efficace. Ainsi, le robot Curiosity (mission MSL) explore depuis août 2012 le cratère Gale où des argiles et sulfates ont été détectés depuis l'orbite et semblent avoir été en partie déposés dans un contexte sédimentaire (Grotzinger *et al.*, 2012). Le ciblage de telles niches minérales constitue aujourd'hui une véritable stratégie pour la recherche de molécules organiques sur Mars en vue de leur détection non-ambigüe dans un futur proche. Dans le cadre de mon travail expérimental, j'ai donc étudié l'évolution des molécules organiques en interaction avec un de ces minéraux, la nontronite (une argile de type smectite détectée en abondance dans le cratère Gale), et soumises aux conditions de rayonnement UV et d'oxydation de la surface de Mars.

Chapitre 3

Simuler et caractériser l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales représentatives des conditions actuelles de Mars : objectifs, stratégie et moyens de l'étude.

Ce chapitre présente la stratégie expérimentale de ce travail de thèse qui vise à étudier l'évolution de molécules organiques dans leur environnement minéral, soumises au rayonnement UV et à la chimie oxydante présents à la surface de Mars dans des conditions de température et de pression martiennes. Le choix des six molécules organiques et de la phase minérale soumis à cette étude est explicité. Le dispositif de simulation utilisé (MOMIE) est décrit, ainsi que les optimisations et calibrations apportées au cours de ce travail. Enfin, le déroulement complet d'une expérience "type" est détaillé depuis la préparation des échantillons jusqu'à leur analyse avant, pendant et après la simulation. Ces différentes étapes de calibration du dispositif et de caractérisation des échantillons sont essentielles pour obtenir les résultats qualitatifs (évolution de la structure moléculaire) et quantitatifs (cinétique d'évolution, rendement quantique de dissociation) relatifs à l'évolution des molécules sous conditions simulées.

CHAPITRE 3 : SIMULER ET CARACTÉRISER L'ÉVOLUTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES DANS DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES REPRÉSENTATIVES DES CONDITIONS ACTUELLES DE MARS : OBJECTIFS, STRATÉGIE ET MOYENS DE L'ÉTUDE.....101

3.1. Objectif scientifique, résultats attendus et stratégie expérimentale 101

3.1.1. Objectif scientifique et résultats attendus 101

3.1.2. Stratégie expérimentale 103

3.2. Choix des cibles étudiées..... 103

3.2.1. Les molécules organiques cibles 103

3.2.1.1. *Glycine* 104

3.2.1.2. *Urée* 105

Une molécule abondante 105

Une molécule résistante..... 105

Une molécule d'intérêt majeur en chimie prébiotique 106

3.2.1.3. *Adénine* 106

3.2.1.4. *Chrysène* 107

3.2.1.5. *Acide mellitique* 108

3.2.2. Cible minérale : la nontronite..... 110

3.3. Le dispositif expérimental MOMIE 111

3.3.1. Bref historique du développement du dispositif de simulation MOMIE..... 111

3.3.2. Paramètres simulés et comparaison avec la littérature..... 114

3.3.3. Description du dispositif de simulation MOMIE..... 116

3.3.4. Les échantillons étudiés 118

3.3.5. Caractérisation et suivi du flux UV 119

3.3.5.1. *Reproduire l'irradiation UV de la surface de Mars au laboratoire* 119

3.3.5.2. Mesure du flux UV de la lampe	120
3.3.5.3. Extrapolation à Mars.....	123
3.3.5.4. Prise en compte de la variabilité du flux de la lampe UV	124
Causes de la variabilité du flux UV	124
Description de la stratégie : expériences « étalon ».....	125
Mise en pratique de la stratégie : variations constatées du flux UV aux cours des expériences et recalage des temps d'irradiation	128
3.3.5.5. Caractérisation de l'impact des rayonnements infrarouges émis par la lampe sur l'évolution des échantillons	131
3.4. Préparation et analyse des échantillons avant, pendant et après la simulation	133
3.4.1. Déroulement d'une expérience « type ».....	133
3.4.2. Préparation des échantillons.....	133
3.4.2.1. Préparation des échantillons de molécules organiques pures	133
3.4.2.2. Préparation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite.....	136
Synthèse de la nontronite.....	136
Réalisation des dépôts de molécules organiques en interaction avec la nontronite	137
Caractérisation des dépôts par diffraction des rayons X	138
3.4.3. Détermination de l'épaisseur des échantillons	139
3.4.3.1. Pourquoi déterminer l'épaisseur des échantillons ?.....	139
3.4.3.2. Deux techniques pour mesurer l'épaisseur des échantillons	139
3.4.3.3. Mesure par interférométrie lors du dépôt dans le réacteur de sublimation	140
3.4.3.4. Mesure par microscopie interférométrique et étalonnage infrarouge ..	142
Principe de la microscopie interférométrique.....	142
Etalonnage infrarouge.....	144

3.4.4. Mesure de l'absorption UV des échantillons avant et après simulation	145
3.4.5. Analyses in situ pendant la simulation.....	146
3.4.5.1. Analyse de la phase solide par transmission infrarouge.....	146
3.4.5.2. Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.....	148
3.4.6. Analyse de la phase solide par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	150

Chapitre 3 : Simuler et caractériser l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales représentatives des conditions actuelles de Mars : objectifs, stratégie et moyens de l'étude.

3.1. Objectif scientifique, résultats attendus et stratégie expérimentale

3.1.1. Objectif scientifique et résultats attendus

Ce travail de thèse s'attache à comprendre l'évolution des molécules organiques dans les conditions actuelles de la surface de Mars. Nous avons vu au chapitre 2 que l'environnement martien actuel dispose probablement d'un réservoir de molécules organiques. L'objectif de mon travail est donc de préciser la nature chimique de ce réservoir et sa dynamique d'évolution.

Parmi les conditions environnementales pouvant faire évoluer les molécules organiques, nous avons montré que le rayonnement ultraviolet est un des principaux moteurs de cette évolution. En effet, la durée de vie de la glycine à la surface de Mars a été estimée à quelques centaines d'heures exposée au rayonnement UV, contre des centaines de millions d'années exposée au flux de protons (cf. Tableau 2-2 et § 2.4.1). Il est donc d'un intérêt majeur de connaître l'impact du rayonnement UV sur les molécules organiques se trouvant à la surface de Mars.

L'étude minéralogique de la surface de Mars indique que certains environnements minéraux seraient plus propices que d'autres à la concentration et à la préservation des molécules organiques. Parce qu'ils ont été formés dans l'eau liquide, les minéraux hydratés (sulfates hydratés, argiles) constituent des cibles privilégiées pour la recherche de molécules organiques. Aujourd'hui exposés à la surface, sous le flux de rayonnement ultraviolet, ces minéraux pourraient induire des processus photochimiques conduisant à l'évolution des molécules. La présence d'oxydants dans le sol, ou leur formation via l'adsorption de peroxyde d'hydrogène atmosphérique ou de vapeur d'eau à la surface des minéraux, pourrait aussi influencer l'évolution chimique des molécules organiques.

Le questionnement qui en résulte est donc le suivant : **quelle est l'évolution des molécules organiques dans leur environnement minéral, soumises au rayonnement UV et à la chimie oxydante de la surface de Mars dans des conditions de température et de pression martiennes ?**

Afin de répondre à cette question, j'ai simulé les conditions environnementales de la surface de Mars au laboratoire à l'aide du dispositif MOMIE (pour Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution), développé depuis plusieurs années au LISA. Des molécules cibles en interaction avec un minéral sont donc exposées au rayonnement UV et à la pression et température moyennes de la surface de Mars.

L'évolution chimique des molécules est renseignée par la détermination de données qualitatives et de paramètres quantitatifs issus des résultats des expériences de simulations. Sont ainsi déterminés :

- **L'évolution de la structure moléculaire** sous l'effet des conditions environnementales : conservation de la structure (résistance de la molécule), dissociation, polymérisation, nature des produits formés ?
- **La cinétique d'évolution des molécules** à la surface de Mars : à quelle échelle de temps la molécule se transforme-t-elle sous l'effet du rayonnement UV et/ou des conditions oxydantes ? L'évolution du nombre de molécules est suivie en fonction du temps d'exposition aux conditions simulées, afin de déterminer le taux de photodissociation et le temps de demi-vie des molécules à la surface de Mars.
- **Le rendement quantique de photodissociation**, c'est-à-dire la probabilité qu'une molécule se dissocie sous l'effet d'un photon incident (cf. annexe G.3). Il s'agit d'un paramètre clé des modèles numériques globaux visant à déterminer la concentration du réservoir de molécules organiques à la surface de Mars et les échanges surface/atmosphère (Moore et Schuerger, 2012; Stoker et Bullock, 1997).

3.1.2. Stratégie expérimentale

J'ai choisi d'adopter une stratégie expérimentale divisée en deux phases d'expériences distinctes :

- La phase 1 consiste à exposer des échantillons de molécules organiques pures au rayonnement UV seul.
- La phase 2 consiste à exposer au rayonnement UV des échantillons de molécules organiques en interaction avec une phase minérale.

Les données d'évolution (produits, cinétique et rendement, décrits au paragraphe précédent) sont déterminées à l'issue de chacune des deux phases expérimentales. Cela permet de discriminer les produits formés sous l'effet de l'exposition au rayonnement UV direct de ceux obtenus en présence de minéral, sous l'effet de processus d'oxydation. Ce déroulement en deux phases permet aussi d'évaluer l'impact de la surface minérale sur la cinétique et le rendement : aura-t-elle un effet protecteur vis à vis des processus d'altération ou bien un effet catalytique ?

3.2. Choix des cibles étudiées

Le choix des cibles moléculaires et minérales exposées aux conditions simulées est déterminant pour notre étude. Les cibles à étudier doivent être pertinentes dans le cadre de l'environnement martien.

3.2.1. Les molécules organiques cibles

En ce qui concerne les molécules organiques, j'ai choisi de sélectionner des **traceurs des apports endogènes et exogènes** à la surface de Mars. J'ai donc sélectionné des molécules qui appartiennent à des familles chimiques parmi les plus abondantes dans les météorites ou micrométéorites, et dont les voies de production abiotique sont nombreuses donc ayant pu être produites *in situ* dans l'environnement martien :

- un acide aminé : la **glycine**,
- un diamide : l'**urée**,
- un hydrocarbure aromatique : le **chrysène**,
- et une base azotée : l'**adénine**.

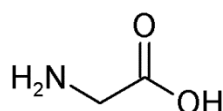
D'autre part, ma sélection s'est portée également sur des **molécules susceptibles d'être résistantes** aux conditions environnementales de la surface de Mars que sont le rayonnement UV et les processus d'oxydation :

- une molécule connue pour être résistante à l'oxydation et aux radiations dans la littérature : l'**urée**,
- et une molécule proposée comme produit final d'oxydation des hydrocarbures aromatiques sur Mars : l'**acide mellitique**.

Enfin, dans l'ensemble, les molécules sélectionnées présentent des structures et groupes fonctionnels variés, permettant d'avoir une vision large du devenir de la matière organique à la surface de Mars.

Chacune des cibles moléculaires sélectionnées est présentée de manière plus exhaustive ci-dessous.

3.2.1.1. *Glycine*

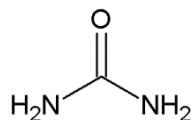


La glycine est le plus simple des acides aminés qui constituent les protéines du vivant sur Terre et sont détectés en abondance dans les météorites et micrométéorites (cf. § 2.3.1 et Figure 2-10, p.54). La glycine est l'un des plus abondants acides aminés détectés dans les météorites, et souvent le premier. Sa concentration, de l'ordre de 0,7 µg/g dans les chondrites carbonées de types CI (Orgueil et Ivuna) (Ehrenfreund *et al.*, 2001b), est de 3,4 µg/g dans Murchison, et 1,5 µg/g dans Murray, deux chondrites carbonées de classe CM (Sephton, 2002), mais peut aller jusqu'à 38 à 411 µg/g dans GRA95229 et LAP02342, deux chondrites carbonées de classe CR (Pizzarello et Holmes, 2009). Les concentrations données ici sont celles obtenues dans un extrait par de l'eau chaude, sans hydrolyse acide. Elles peuvent augmenter de plus de 100% dans les extraits obtenus via hydrolyse acide (Pizzarello et Holmes, 2009; Sephton, 2002). Par ailleurs, la glycine a été détectée dans des grains cométaires de la comète 81P/Wild 2 prélevés par la mission Stardust (Elsila *et al.*, 2009). Enfin, elle peut être synthétisée par de multiples voies abiotiques, via des synthèses atmosphériques (cf. § 2.3.2), hydrothermales (cf. § 2.3.3), ou à basses températures (Hennet *et al.*, 1992; Miller, 1953; Miller, 1957; Poch *et al.*, 2012; Yanagawa et Kobayashi, 1992).

Pour ces raisons, la glycine est une molécule qui a fait l'objet de nombreuses études, notamment quant à son évolution à la surface de Mars (Oro et Holzer, 1979; Stalport *et al.*, 2008; Stoker et Bullock, 1997; ten Kate *et al.*, 2005). J'ai donc aussi

sélectionné la glycine comme molécule cible pour comparer les résultats obtenus lors de mon travail avec ceux des expériences précédentes.

3.2.1.2. Urée



Une molécule abondante

L'urée est une molécule de structure simple qui peut être produite par de très nombreuses voies réactionnelles avec de bons rendements, citons à titre d'illustration :

- par l'exposition de mélanges de gaz variés CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2O and H_2 à des décharges électriques (Schlesinger et Miller, 1983), aux ultraviolets (Dodonova et Sidorova, 1961; Hubbard *et al.*, 1975), aux protons (Berger, 1961), aux rayons β (Palm et Calvin, 1962) ou aux rayons X (Dose et Risi, 1968),
- par chauffage (Lowe *et al.*, 1963), irradiation UV (Lohrmann, 1972) ou gamma (Draganic et Draganic, 1980) de solutions de cyanure d'ammonium NH_4CN ,
- par hydrolyse de cyanamide et carbodiimide (Hulshof et Ponnampuruma, 1976), de diaminomalonitrile (Ferris *et al.*, 1979) ou par hydrolyse à basse température de matière organique azotée complexe (Poch *et al.*, 2012),
- par photolyse dans l'ultraviolet à 10 K de glaces de CO/NH_3 (Agarwal *et al.*, 1985), HNCO (Raunier *et al.*, 2004), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ (Bernstein *et al.*, 2002; De Marcellus *et al.*, 2011; Nuevo *et al.*, 2010).

L'urée a donc de forte chance d'avoir été produite ou apportée sur Mars. L'analyse de la fraction soluble dans l'eau des météorites d'Orgueil et de Murchison montre que l'urée y est l'une des molécules les plus concentrées, avec 25 $\mu\text{g/g}$ dans Murchison (Cooper et Cronin, 1995; Hayatsu, 1964; Hayatsu *et al.*, 1975) et des dérivés d'urée ont également été détectés dans les météorites (guanylurée, urée substituée par des groupements alkyls, etc.) (Sephton, 2002).

Une molécule résistante

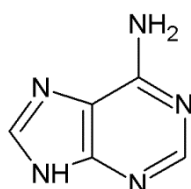
D'autre part, **l'urée présente une stabilité remarquable face aux rayons gamma** (Negron-Mendoza *et al.*, 1986), **aux électrons et radicaux $\text{H}\cdot$ et $\text{OH}\cdot$** (Navarro-Gonzalez *et al.*, 1989). Sur Mars, les radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$, produits entre autres via la photolyse de H_2O ou de H_2O_2 , sont supposés être les principaux moteurs de l'oxydation à la surface (cf. § 2.4.3). La consultation de la base de données du National Institute of Standards and

Technology⁵ montre que l'urée est la molécule qui possède la constante de réaction la plus faible avec OH[•] en solution ($k_{\text{OH}} = 7,9 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d'après Masuda (1980) alors que les valeurs sont de l'ordre de 10^8 - $10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la plupart des autres molécules organiques). La résistance de l'urée aux rayons gamma est également intéressante dans le contexte de la surface de Mars où cette molécule sera confrontée à des particules énergétiques (particules solaires, cosmiques ou rayonnement UV).

Une molécule d'intérêt majeur en chimie prébiotique

Enfin, dans l'optique de la recherche de traces d'habitabilité passée ou présente sur Mars, l'urée est une cible d'intérêt car elle semble être une molécule clé dans plusieurs réactions de chimie prébiotique. En effet, l'urée pourrait jouer un rôle majeur dans la synthèse des bases pyrimidiques (Nelson *et al.*, 2001; Robertson et Miller, 1995) et dans un mécanisme de polymérisation des acides aminés (Mita *et al.*, 2005). Associée à d'autres indices, l'urée peut être un marqueur de vie éteinte ou existante à la surface de Mars car c'est une molécule excrétée par une large part de la biosphère terrestre, les eucaryotes et les bactéries (Mobley et Hausinger, 1989). En conséquence, comme le souligne Kenyon (1969), **l'urée est une cible de choix pour les recherches extraterrestres de traces de processus biologiques ou prébiotiques.**

3.2.1.3. Adénine



L'adénine est une base purine qui rentre dans la composition des macromolécules d'ADN et d'ARN (cf. § 2.3.5). Comme la glycine et l'urée, elle peut être produite par de multiples voies de formation abiotique, mais avec des rendements plus faibles, à partir de molécules simples composées de carbone et d'azote (HCN, NH₄CN, polymères de HCN etc.). La synthèse de l'adénine peut s'effectuer en phase gazeuse ou liquide et dans des conditions qui ont pu être celles de la Terre ou de Mars primitifs (Roy *et al.*, 2007). En 1960, le chimiste Oro a montré qu'une solution de cyanure d'ammonium (NH₄CN, 1 mol L⁻¹) chauffée à 70°C produisait 0,5% d'adénine après plusieurs jours (Oro, 1960). D'autres études ont montré que la synthèse de l'adénine était possible à des concentrations 10 fois plus faibles, et même à températures ambiantes (Ferris *et al.*, 1978) ou négatives

⁵ NDRL/NIST Solution Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/solution/>

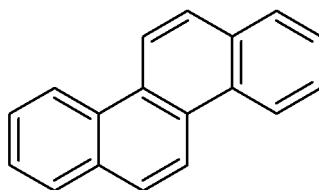
(Levy *et al.*, 2000) avec des rendements de l'ordre de 0,01% après respectivement plusieurs mois ou plusieurs années.

Plusieurs bases azotées sont détectées dans les extraits de météorites. Dans la météorite de Murchison, toutes les bases puriques et pyrimidiques confondues représentent une concentration de 1,3 µg/g (Sephton, 2002). L'adénine est la seule qui est présente dans 11 des 12 chondrites carbonées étudiées par (Callahan *et al.*, 2011).

D'autre part, **l'adénine pourrait être une molécule relativement résistante au rayonnement UV**. En effet, des expériences d'irradiation UV d'ADN, menées entre 230 et 300 nm, indiquent que les bases puriques, dont l'adénine, sont plus résistantes que les bases pyrimidiques (cytosine, thymine etc.) (Errera, 1952; Setlow et Boyce, 1960; Wang, 1976). Enfin, des études de chimie théorique ont montré que l'adénine possède des propriétés de photostabilité sur un large domaine d'énergie dans l'UV (Barbatti et Ullrich, 2011; Perun *et al.*, 2005). Il est donc important de juger de la photo-stabilité de l'adénine sous l'effet du rayonnement UV atteignant la surface de Mars.

L'étude de molécules organiques riches en azote, telles que l'urée ou l'adénine, est particulièrement intéressante dans le cas de Mars où aucun dépôt de nitrate inorganique n'a été détecté jusqu'à présent à la surface (Capone *et al.*, 2006). La détection de composés organiques azotés à la surface de Mars serait donc une découverte importante. L'étude de l'évolution de ces molécules azotées en conditions martiennes simulées permettra de déterminer si ces molécules sont stables et, dans le cas contraire, sous quelles formes elles sont transformées à la surface de Mars.

3.2.1.4. *Chrysène*

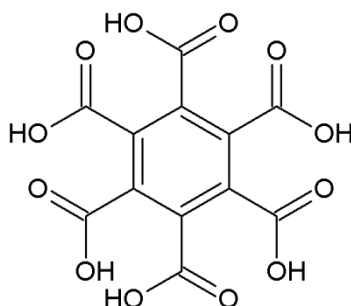


Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) sont omniprésents dans l'univers, aussi bien dans le milieu interstellaire que sur les corps du système solaire (Salama, 2008). Les hydrocarbures aromatiques représentent 15 à 28 µg/g dans la météorite de Murchison (Pering et Ponnampetuma, 1971), et 3319 µg/g dans la météorite Yamato-791198 (Naraoka *et al.*, 1988), ce qui représente jusqu'à 80% en masse dans les extraits solubles des chondrites carbonées (Botta et Bada, 2002) (cf. Figure 2-10, p.54). De plus, certaines macromolécules insolubles, représentant 70% de la masse totale des organiques dans les chondrites carbonées, auraient une structure semblable à un réseau de

HAP de 5 à 6 cycles aromatiques, liés par des liaisons alkyl (Sephton *et al.*, 2004). Les HAP seraient également présents dans les micrométéorites et les particules de poussière interplanétaires (IDPs) (Pizzarello *et al.*, 2006). Sur Terre, les HAP sont les produits finaux de divers processus de décomposition de la matière organique d'origine biotique ou abiotique. Sur Mars, ils ont pu être synthétisés durant toute l'histoire de la planète selon des processus similaires (Zolotov et Shock, 1999). En particulier, ils sont probablement présents dans les roches basaltiques martiennes, formés lors de la cristallisation de la lave à partir des gaz H_2O , CO_2 ou CH_4 , comme le montre l'analyse de 11 météorites martiennes (Steele *et al.*, 2012) (cf. § 2.3.4).

J'ai choisi d'étudier le chrysène (4 cycles aromatiques accolés) qui fait partie des principaux HAP détectés dans les chondrites carbonées et les micrométéorites (Clemett *et al.*, 1998).

3.2.1.5. Acide mellitique



L'acide mellitique est un acide carboxylique, doté d'un centre benzénique substitué par six groupements « acide carboxylique ». Il a été proposé par Benner *et al.* (2000) comme étant un produit final d'oxydation des composés aromatiques apportés par les météorites à la surface de Mars (cf. § 2.4.3 et Figure 2-23). De part sa structure chimique, l'acide mellitique serait relativement difficile à oxyder dans l'environnement martien (Benner *et al.* (2000) et références incluses), mais sa stabilité vis à vis du rayonnement UV reste à étudier.

Cette étude a été menée en 2009 au LISA lors de la thèse de Fabien Stalport (Stalport, 2007) à l'aide du dispositif de simulation MOMIE (cf. § 3.3.1) (Stalport *et al.*, 2009). La perte de masse d'un échantillon d'acide mellitique exposé au rayonnement UV simulé de la surface de Mars, à -55°C , a atteint un minimum à -63% après plusieurs heures d'irradiation. La présence de ce palier indiquait la formation d'un photoproduit photoprotecteur, capable d'absorber le rayonnement UV et de protéger les molécules d'acide mellitique situées plus en aval sur le trajet optique. L'analyse du spectre infrarouge du photoproduit a permis de proposer qu'il s'agissait d'un anhydride, formé via une réaction de déshydratation de l'acide mellitique. Le dégagement de vapeur d'eau lors de

l'irradiation UV d'acide mellitique a depuis été confirmé par une autre étude (Archer, 2010). Mais la déshydratation de l'acide mellitique pourrait être intra- ou inter-moléculaire : dans le premier cas, on formerait le trianhydride de l'acide mellitique, et dans le second, on formerait un hétéropolymère d'anhydride mellitique (cf. Figure 3-1). Quelle est la nature du composé photostable obtenu ? Par quelle voie de déshydratation est-il formé ?

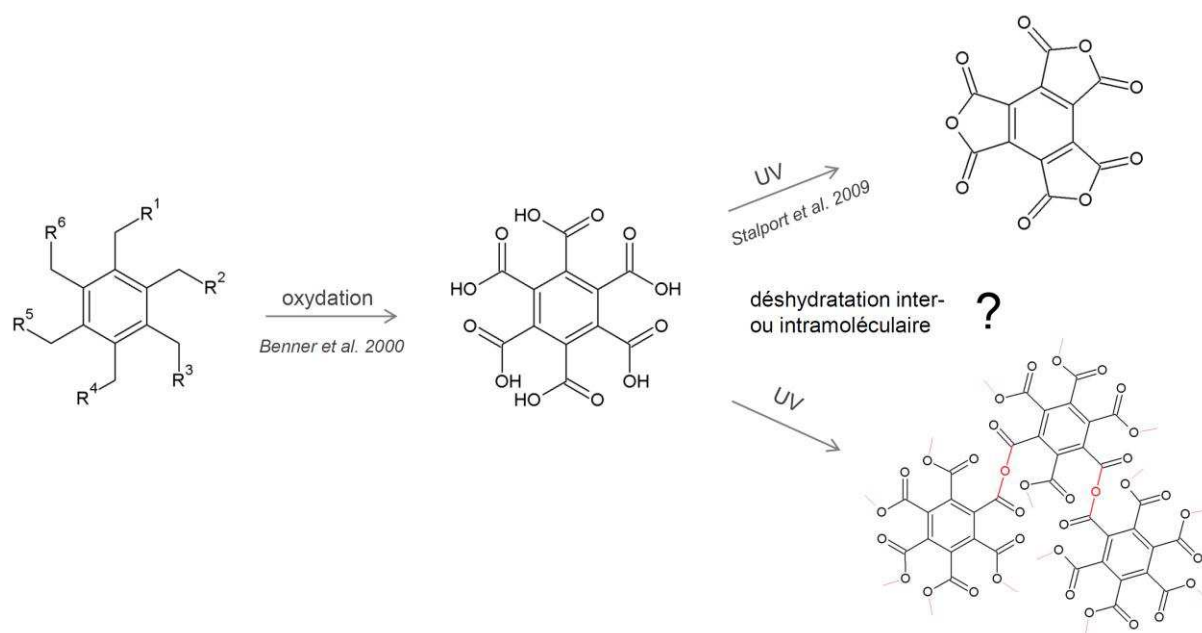


Figure 3-1 : L'acide mellitique a été proposé par Benner *et al.* (2000) comme étant un produit final de l'oxydation des composés aromatiques dans le sol de Mars. Mais quel est l'impact du rayonnement UV sur sa structure ? Des expériences menées par Stalport *et al.* (2009) et Archer (2010) indiquent qu'un photoproduit photorésistant serait formé par déshydratation intra- ou inter-moléculaire de l'acide, donnant respectivement le trianhydride d'acide mellitique ou un hétéropolymère d'anhydride mellitique.

Afin de lever cette incertitude, j'ai souhaité préciser l'évolution chimique de l'acide mellitique à la surface de Mars et déterminer par des analyses complémentaires quelle est la nature exacte du composé responsable de la photostabilité observée. La reproduction de l'expérience menée en 2009 n'a pas été possible car des échantillons purs d'acide mellitique n'ont pas pu être reproduits, malgré de nombreuses tentatives (Kaci, 2012). Cela est probablement dû à des modifications apportées depuis 2009 au dispositif permettant de réaliser ces dépôts (cf. § 3.4.2.1). En revanche, j'ai pu préparer des échantillons de trianhydride d'acide mellitique (cf. Figure 3-1). J'ai donc choisi de tester la photostabilité du trianhydride d'acide mellitique en conditions simulées afin de déterminer s'il pouvait s'agir du composé photostable observé en 2009.

3.2.2. Cible minérale : la nontronite

Nous avons évoqué au chapitre 2 (§ 2.2.2) qu'au cours de l'histoire de Mars les molécules organiques ont eu le plus de chance d'avoir été concentrées dans des zones contenant de l'eau liquide. Les minéraux hydratés (sulfates hydratés, phyllosilicates) et les carbonates, détectés localement sur Mars, témoignent de l'existence de tels milieux. L'étude de l'évolution, en conditions simulées de la surface de Mars, des molécules organiques cibles en interaction avec ces minéraux est donc pertinente.

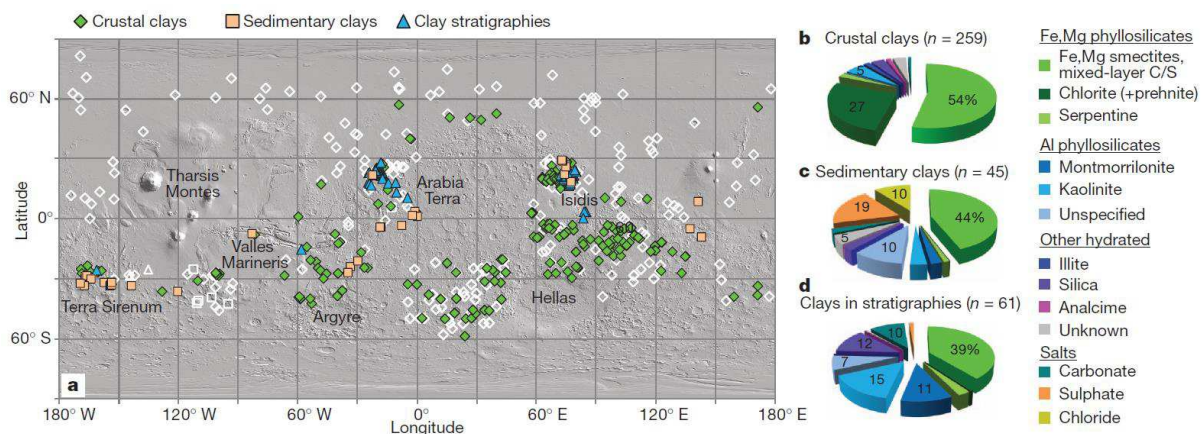


Figure 3-2 : Distribution et abondance des argiles à la surface de Mars. (a) sites analysés par le spectro-imageur CRISM, les symboles blancs indiquent des sites dans lesquels aucune signature spectrale d'argile n'a été détectée. Les diagrammes circulaires (b), (c) et (d) indiquent en pourcentages la fréquence de détection des minéraux. Les smectites de fer (nontronite) et de magnésium (saponite), sont les plus abondantes. (Ehlmann *et al.*, 2011)

J'ai choisi de focaliser mon travail sur une seule cible minérale, un phyllosilicate : **la nontronite, une argile de la famille des smectites**. Ce choix est motivé par plusieurs raisons :

- La nontronite est **l'une des argiles les plus détectées sur Mars**, cf. Figure 3-2 (Ehlmann *et al.*, 2013; Ehlmann *et al.*, 2011; Mustard *et al.*, 2008).
- Elle est notamment **présente dans le cratère Gale** qu'explore depuis 2012 le robot Curiosity de la mission Mars Science Laboratory. Située à la base du mont Sharp culminant à 5 km, (où elle est interstratifiée avec des sulfates et des oxydes de fer) elle est une cible prioritaire de la mission (Grotzinger *et al.*, 2012).
- Comme nous l'évoquions au chapitre 2 (§ 2.2.2), en raison de leur **capacité à concentrer et à préserver les molécules organiques** dans divers environnements sur Terre, les argiles sont des cibles de choix pour y rechercher des molécules organiques à la surface de Mars. **Mais qu'en est-il dans l'environnement de la surface de Mars**, sous l'impact du rayonnement UV et/ou des processus

d'oxydation ? Les argiles ont-elles toujours un effet protecteur ? Ou ont-elles un effet catalytique sur la dégradation des molécules ? Et si oui à quelle échelle de temps et quels sont les produits formés ? La nontronite est une cible particulièrement adaptée pour répondre à ces questions car c'est une argile riche en fer, métal de transition très présent à la surface de Mars et pouvant induire des processus d'oxydation.

Afin de répondre à ces questions, j'ai accordé un soin particulier à la préparation des échantillons contenant la nontronite en faisant en sorte de maximiser l'interaction physico-chimique entre les molécules organiques et l'argile (via chimie-sorption : intercalation dans l'espace inter-feuillets, ou physisorption via phase gazeuse). La préparation de ces échantillons est présentée au paragraphe 3.4.2.2 (page 136).

3.3. Le dispositif expérimental MOMIE

3.3.1. Bref historique du développement du dispositif de simulation MOMIE

Dans le but d'étudier l'évolution chimique de molécules organiques soumises aux conditions environnementales actuelles de la surface de Mars, le LISA a initié en 2005 le programme de recherche MOMIE (pour Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution).

Ce programme s'est concrétisé par la réalisation d'un dispositif expérimental permettant de soumettre des molécules organiques cibles à des conditions environnementales simulées au laboratoire. L'objectif étant d'évaluer la cinétique de dégradation des molécules cibles (analyse quantitative) et leur transformation en produits gazeux ou solides, voire en produits stables (analyse qualitative).

La première phase de développement du dispositif (Stalport, 2007) a consisté à reproduire correctement le spectre du rayonnement ultraviolet incident à la surface de Mars, à l'aide d'une lampe à arc de Xénon, et la température moyenne à la surface de Mars (-55°C). L'échantillon de la molécule organique étudiée était déposé sous forme de poudre (quelques milligrammes) dans un creuset placé au sein d'un réacteur refroidi à -55°C sous un vide primaire ($\sim 10^{-2}$ mbar), et éclairé par le flux UV émis par la lampe. La cinétique de dégradation était déterminée par pesée du creuset et les mesures qualitatives étaient réalisées par prélèvement d'une petite portion de l'échantillon afin de réaliser un spectre IRTF ou ATR-IR. Par la suite, l'échantillon fut remplacé par un dépôt fin, d'une

épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, réalisé par sublimation/recondensation sur une fenêtre optique. Le réacteur utilisé pour ces expériences est présenté Figure 3-3.

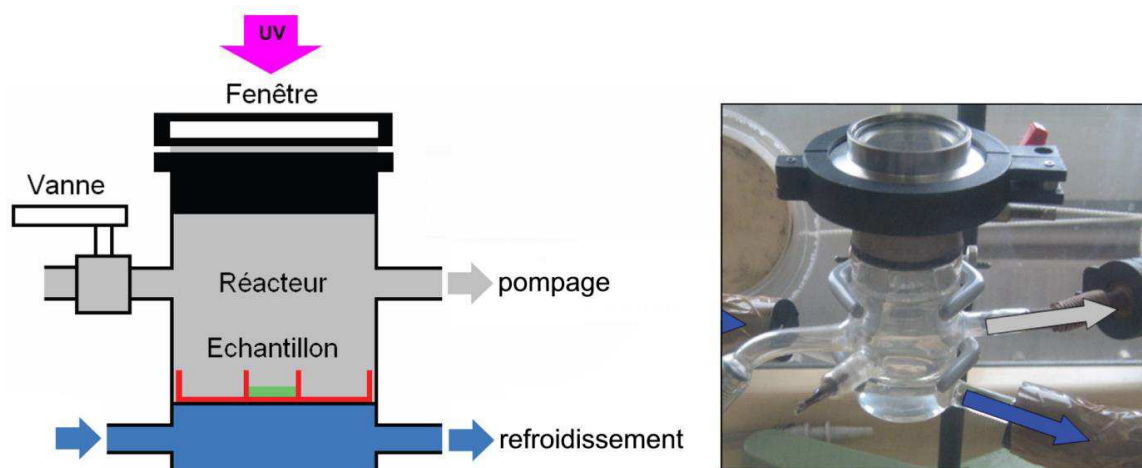


Figure 3-3 : Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du réacteur du dispositif de simulation MOMIE en 2007. L'échantillon (en vert) est une fine couche d'un millimètre d'épaisseur de molécule organique ou une fenêtre en MgF_2 supportant un dépôt fin de que quelques nanomètres. Figure adaptée de Stalport (2007). Le réacteur utilisé depuis 2012 est présenté Figure 3-4.

Ce premier dispositif permet de déterminer les temps de vie de divers composés d'intérêt exobiologique soumis au flux UV à la surface de Mars (cf. Tableau 2-2), et de mettre en évidence la transformation de l'acide mellitique en un composé photostable. Nous reviendrons sur cette dernière observation plus en détails au paragraphe 3.2.1.5 (page 108).

Cependant, les analyses (via pesées ou IRTF) nécessitaient d'extraire l'échantillon du réacteur, qui était alors exposé aux conditions extérieures (température, pression, humidité etc. du laboratoire), ce qui présentait un risque d'évolution non-contrôlée de l'échantillon : par exemple la sublimation de composés volatiles lors du réchauffement à pression réduite, le contact avec l'humidité ambiante du laboratoire, ou le changement de phase cristalline de la molécule.

La deuxième phase du développement du dispositif MOMIE (Noblet, 2011) a donc consisté à réaliser un réacteur permettant d'analyser l'échantillon tout en le maintenant dans les conditions de température et de pression de la surface de Mars (analyse *in situ*). Ce nouveau réacteur, présenté Figure 3-4, a également été conçu pour permettre l'exposition de l'échantillon à de la glace d'eau ou à un oxydant (peroxyde d'hydrogène) introduits en phase gazeuse.

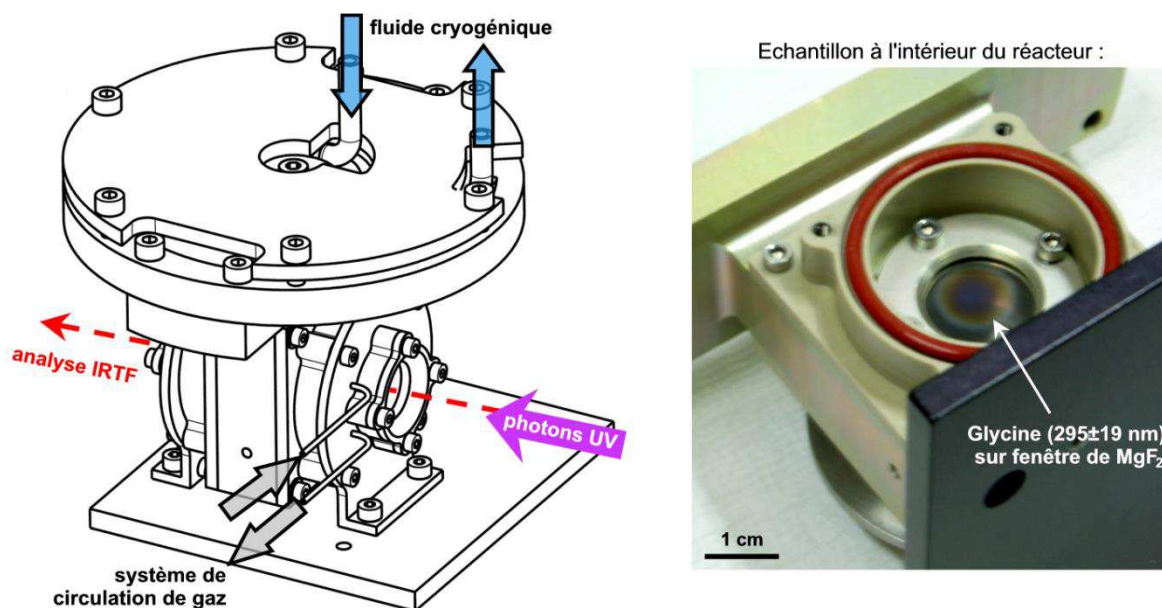


Figure 3-4 : Schéma (à gauche) et photographie de la partie interne (à droite) du réacteur MOMIE. Ce réacteur permet d'irradier et d'analyser un dépôt fin de molécules organiques à température et pression moyennes de la surface de Mars.

Lors de ma première année de thèse, j'ai contribué à la validation et à la qualification de cette nouvelle version du dispositif MOMIE avec Audrey Noblet (Noblet, 2011). L'évolution chimique d'un acide aminé, la glycine, a été étudiée en présence de rayonnement UV seul, de glace d'eau, de minéraux ou de l'association des trois. Ces travaux ont permis de démontrer la faisabilité de ces études à l'aide du nouveau dispositif MOMIE, et de déterminer le temps de vie de la glycine pour ces différents environnements.

Ma deuxième année de thèse a été dédiée à l'optimisation du dispositif et des protocoles expérimentaux présentés ci-dessous. Ces optimisations ont consisté, pour le dispositif de simulation, en :

- **l'allongement de la durée des simulations** pour atteindre une meilleure représentativité de l'évolution chimique,
- **l'installation d'un spectromètre de masse** venant compléter la puissance analytique du dispositif en permettant l'analyse de la phase gazeuse émise par l'échantillon lors de son évolution,
- **la caractérisation du flux lumineux** arrivant sur l'échantillon, et le suivi de ses variations sur toute la durée des expériences, afin de pouvoir comparer les résultats d'expériences faites à différents moments et de pouvoir extrapoler les paramètres cinétiques déterminés au flux solaire reçu à la surface de Mars,

et pour les protocoles expérimentaux, en :

- **l'optimisation de l'interaction chimique entre la molécule et sa matrice minérale** pour assurer une meilleure représentativité des processus,
- la mesure systématique de **la transmission UV** des échantillons avant et après la simulation,
- la détermination du **nombre absolu de molécules** contenues dans un échantillon via la mesure de l'épaisseur des dépôts étudiés par microscopie interférométrique.

Ces optimisations ainsi que leurs motivations sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

Une fois ces optimisations effectuées, j'ai étudié l'évolution d'une sélection de plusieurs molécules cibles sous forme d'échantillons purs ou en présence de nontronite. Ce travail s'est réparti sur mes deuxième et troisième années de thèse.

3.3.2. Paramètres simulés et comparaison avec la littérature

L'actuelle version du dispositif MOMIE s'appuie sur l'expérience acquise par les dispositifs développés précédemment.

Référence	Phase de l'échantillon	Température (°C)	Pression ^a (mbar)	Source d'irradiation	Oxidant(s)	analyse <i>in situ</i>	Analyses/Résultats
Oro and Holzer (1979)	solide	-10 à 25	0,001 (N ₂)	lampe à mercure	dioxygène	non	qualitatifs et quantitatifs
Stoker and Bullock (1997)	solide	T.A.	100 (CO ₂ +)	lampe à xénon		oui	qualitatifs et quantitatifs
ten Kate et al. (2006)	solide	-63 et T.A.	10 ⁻⁷ et 7 (CO ₂)	lampe à hydrogène et lampe à deutérium		oui	quantitatifs
Schuerger et al. (2008)	solide	-80, -10 et +20	7,1 (CO ₂ +)	lampe à xénon		non	qualitatifs et quantitatifs
Stalport et al. (2009)	solide	-54	0,01 (N ₂)	lampe à xénon		non	qualitatifs et quantitatifs
Johnson and Pratt (2010)	solution aqueuse	-135 à +40	7 à 15 (CO ₂ +)	lampe à xénon	sulfates de fer	non	quantitatifs
Hintze et al. (2010)	solide	-10 et T.A.	6,9 (CO ₂ +)	lampe à xénon		non	qualitatifs et quantitatifs
Shkrob et al. (2010)	solution aqueuse	-196	1000 (N ₂)	laser pulsé Nd:YAG	goethite, hématite, anatase	oui	qualitatifs
Ce travail (MOMIE) :	solide	-55	6 (N₂)	lampe à xénon	minéral, H₂O/H₂O₂^b	oui	qualitatifs et quantitatifs

Tableau 3-1 : Présentation des dispositifs de laboratoire permettant d'étudier l'évolution de composés organiques purs ou en présence de minéraux soumis au rayonnement UV simulé de la surface de Mars.

Adapté de ten Kate (2010). ^a Un aperçu de la composition de la phase gazeuse est donnée entre parenthèse. « CO₂+ » indique un mélange gazeux simulant celui de l'atmosphère martienne, voir ten Kate (2010) pour plus d'informations. ^b Le réacteur a été conçu pour mener des expériences en présence d'eau et de peroxyde d'hydrogène.

Le Tableau 3-1 met en valeur certains paramètres clés des dispositifs de simulation de l'évolution de molécules organiques pures ou en présence de minéraux soumises au rayonnement UV simulé de la surface de Mars (Hintze *et al.*, 2010; Johnson et Pratt, 2010; Oro et Holzer, 1979; Schuerger *et al.*, 2008; Stalport *et al.*, 2008, 2009; Stalport *et al.*, 2010; Stoker et Bullock, 1997; ten Kate *et al.*, 2006; ten Kate *et al.*, 2005) (voir ten Kate (2010) pour une revue plus complète incluant les irradiations de météorites).

Irradiation UV. Parmi ces paramètres, l'utilisation d'une lampe à arc de Xénon comme source d'irradiation permet une reproduction assez fidèle du spectre ultraviolet entre 190 et 400 nm, comparé à celui atteignant la surface de Mars selon les modèles. Ce n'est pas le cas pour les lampes à mercure, hydrogène ou deutérium dont le spectre est très différent à ces longueurs d'onde.

Température et pression. D'autre part, la représentativité des températures et pression moyennes martiennes est également importante pour plusieurs raisons. Premièrement, parce que la température et la pression peuvent influencer sur la cinétique des réactions ayant lieu dans le réacteur (ten Kate *et al.*, 2006). En effet, ten Kate *et al.* (2006) observent que le taux de photodécomposition de la glycine à 210 K est plus faible d'un facteur 7 comparé à celui obtenu pour des expériences menées à 294K. Et récemment, Keppler *et al.* (2012) ont noté que le dégagement de méthane suite à l'irradiation d'échantillons de météorite était multiplié par 2-3 à pressions martiennes (5-10 mbar) comparé aux irradiations effectuées à pression ambiante (1000 mbar).

Deuxièmement, l'état physico-chimique de l'échantillon (solide, gaz, conformation etc.) contenant la molécule cible et les éventuels produits solides de réaction sera largement dépendant des paramètres de température et de pression. Pour pouvoir effectuer un suivi qualitatif et quantitatif de l'échantillon au cours de son évolution, il sera donc nécessaire de contrôler ces paramètres et d'effectuer les analyses *in situ*.

Le dispositif MOMIE utilise donc une **lampe à arc de Xénon** pour irradier l'échantillon de matière organique **maintenu à température et pression moyennes de la surface de Mars** (-55°C et 6 mbar) durant toute la durée de l'expérience. Parmi les dispositifs existants, MOMIE est l'un des rares à combiner la simulation de ces paramètres clés avec **l'analyse qualitative et quantitative *in situ*** (cf. Tableau 3-1).

3.3.3. Description du dispositif de simulation MOMIE

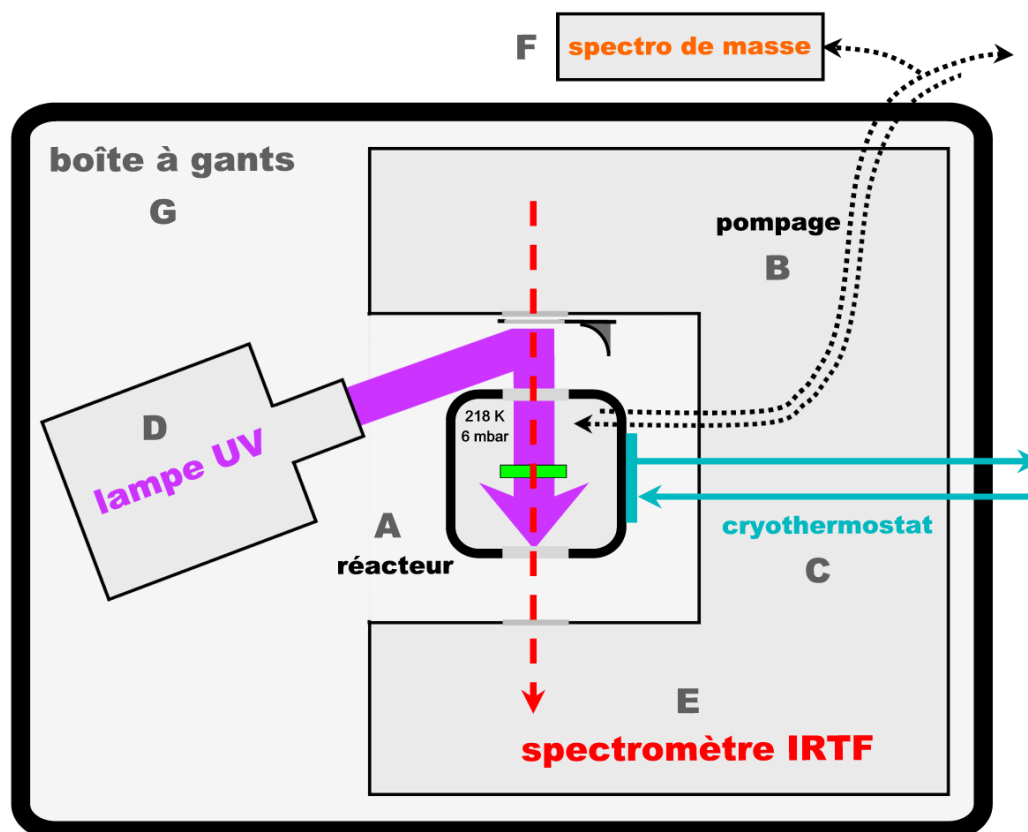


Figure 3-5 : Schéma du dispositif expérimental MOMIE, composé de : (A) un réacteur (cf. Figure 3-4) contenant l'échantillon (en vert) maintenu à 6 mbar à l'aide d'un circuit de pompage (B) et à -55°C grâce à un cryostat (C). La source d'irradiation est une lampe à arc de Xénon (D). Un miroir mobile permet d'alterner les phases d'irradiation et d'analyse via IRTF (E). Un spectromètre de masse (F) est branché en dérivation du système de pompage afin d'analyser la phase gazeuse. Le dispositif est contenu dans une boîte à gants (G) purgée et maintenue en surpression de diazote.

Le dispositif expérimental MOMIE peut être divisé en 6 éléments (Figure 3-5) :

(A) **le réacteur**, dans lequel l'échantillon est exposé aux conditions simulées de la surface de Mars. Ce réacteur (Figure 3-4) a été conçu en collaboration avec le LATMOS et a été réalisé par la société STIM (Société de Tôlerie Industrielle et Mécanique). Il permet la circulation d'un fluide cryogénique pour maintenir au froid l'échantillon, et il possède des entrées et sorties permettant le pompage et le contrôle de la composition de l'atmosphère du réacteur. Deux hublots en fluorure de magnésium (MgF_2 , fourni par CVI Melles Griot), situés de part et d'autre du compartiment échantillon, permettent la transmission des photons à la fois dans l'UV (pour l'irradiation) et dans l'infrarouge (pour l'analyse) (le MgF_2 transmet entre 0,12 et 8,5 μm). En raison de problèmes d'étanchéité liés aux contraintes thermiques s'exerçant sur les matériaux constitutifs du réacteur, il n'était initialement pas possible de garder l'échantillon à -55°C et 6 mbar pendant plus de

8 heures. L'installation de films chauffants sur des parois modifiées du réacteur a permis de diminuer les contraintes thermiques s'exerçant sur les parois et ainsi de pouvoir effectuer des expériences de simulation en gardant l'échantillon à température et pression constante pendant une durée aussi longue que souhaitée.

(B) le système de circulation de gaz est constitué d'une pompe (Leybold Trivac E2) maintenant une pression de 6 ± 1 mbar dans le réacteur, lue sur un capteur de pression, et égale à la pression moyenne à la surface de Mars (Kieffer *et al.*, 1992). L'atmosphère du réacteur est remplie de diazote (fournisseur Linde, $\geq 99,995$ vol. %). Une étude précédente menée par ten Kate *et al.* (2006) n'a pas mis en évidence un quelconque effet d'une atmosphère plus représentative, composée de dioxyde de carbone, sur la cinétique de dégradation d'échantillons de glycine sous UV. Le diazote a donc été choisi car il ne se photodissocie pas aux longueurs d'onde utilisées pour notre étude (> 190 nm) et peut être considéré comme neutre chimiquement vis-à-vis de l'échantillon.

(C) la circulation du fluide cryogénique (polyméthylsiloxane) est assurée par **un cryothermostat** (LAUDA Master proline RP890) permettant de contrôler la température de l'échantillon par conduction thermique au sein du réacteur. La température mesurée par un thermocouple situé au plus près de l'échantillon est maintenue à 218 ± 2 K, soit une valeur très proche de la température moyenne à la surface de Mars (218 K en considérant les variations saisonnières et de latitude, cf. Kieffer *et al.* (1992)).

(D) la source d'irradiation est une lampe à arc de Xénon (UXL-150SP fournie par la société LOT-ORIEL). Cette lampe délivre un spectre UV entre 190 et 400 nm similaire à celui prévu par les modèles à la surface de Mars (cf. Figure 3-9). L'ampoule est placée à l'intérieur d'un boîtier équipé d'un miroir réflecteur et d'une lentille en silice fondue. Le faisceau sortant du boîtier est focalisé sur la surface de l'échantillon dans le réacteur à l'aide d'un miroir concave (cf. Figure 3-5). La caractérisation et le suivi du flux UV émis par la lampe UV sont traités en détails au paragraphe 3.3.5 (page 119).

(E) l'évolution chimique de la phase solide de l'échantillon est suivie par **un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)** (Spectrum 100, de Perkin Elmer). Cette technique non-destructive permet une analyse à la fois qualitative, quantitative et résolue en temps. Les fondements théoriques et la réalisation pratique de cette analyse sont détaillés au paragraphe 3.4.5.1 (page 146).

(F) un spectromètre de masse quadripolaire (e-Vision2 de MKS Instruments) est connecté sur le circuit de pompage du réacteur MOMIE afin d'analyser la composition de la phase gazeuse du réacteur, en particulier les gaz produits par l'échantillon lors des simulations (cf. § 3.4.5.2, page 148 et Figure 3-23).

(G) la boîte à gants, contenant l'intégralité du dispositif (cf. Figure 3-6), est purgée et mise sous surpression de diazote (fournisseur Linde, $\geq 99,995$ vol. %) pour éviter

la production d’ozone lors de la photolyse de molécules d’eau ou d’oxygène. En effet, l’ozone absorbe très efficacement aux longueurs d’onde émises par la lampe, ce qui pourrait conduire à une diminution du flux UV au cours des expériences. D’autre part, la purge de diazote permet d’éviter la condensation de vapeur d’eau sur les hublots du réacteur.

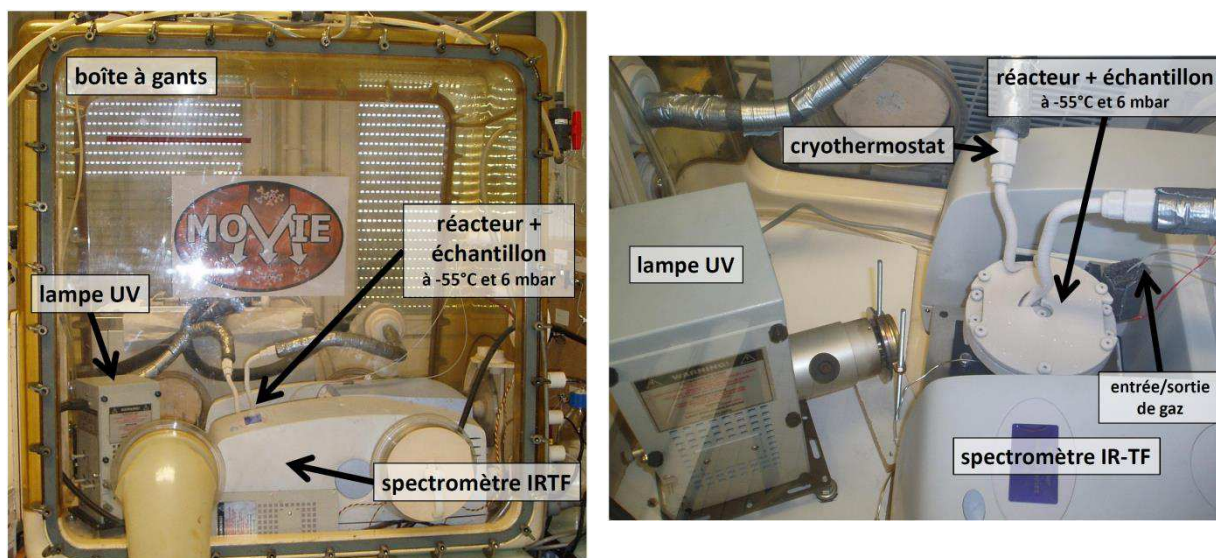


Figure 3-6 : Photographies du dispositif expérimental MOMIE

3.3.4. Les échantillons étudiés

L'échantillon étudié dans le dispositif MOMIE consiste en une fine couche de molécule organique pure (de l'ordre de 10 à 100 nm) ou en présence d'un minéral (de l'ordre du micromètre) sur une fenêtre de fluorure de magnésium (MgF_2) de 25,4 mm de diamètre pour 2,5 mm d'épaisseur (Figure 3-7). Ainsi déposé sur une fenêtre optique, l'échantillon peut être analysé par transmission (infrarouge ou ultraviolet), et fixé dans le compartiment échantillon du réacteur MOMIE (label E sur la Figure 3-5).

Le dépôt doit être suffisamment fin pour pouvoir être analysé par transmission infrarouge sans saturer le signal du spectromètre. D'autre part, sa transmission dans l'ultraviolet doit être modérée de manière à ce que toutes les molécules constituant le dépôt soient irradiées par le flux UV incident (cf. annexe G). Le dépôt doit donc être fin et homogène.

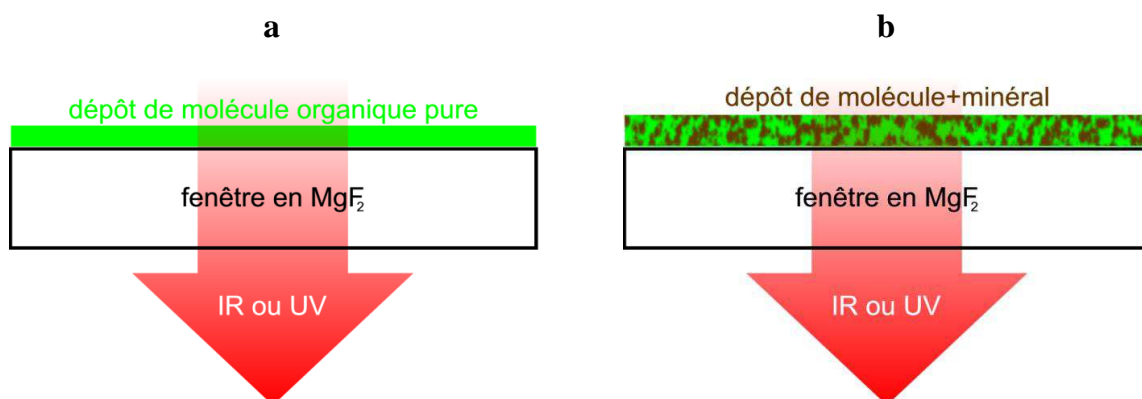


Figure 3-7 : (a) – Schéma d'un échantillon de molécule organique pure déposée à l'aide du réacteur de sublimation, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres (cf. § 3.4.2.1, page 133). (b) – Schéma d'un échantillon de molécule organique en interaction avec une phase minérale, dépôt effectué par évaporation d'une suspension, son épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres (cf. § 3.4.2.2, page 136).

La préparation de ces dépôts fins diffère pour les échantillons de molécule organique pure ou en présence de minéral. Les protocoles de préparation de ces deux types de dépôts sont décrits aux paragraphes 3.4.2.1 (page 133) et 3.4.2.2 (page 136).

3.3.5. Caractérisation et suivi du flux UV

3.3.5.1. *Reproduire l'irradiation UV de la surface de Mars au laboratoire*

À ce jour il n'existe pas de données de mesure de l'irradiance spectrale solaire à la surface de Mars. Néanmoins, comme nous l'évoquons au paragraphe 2.4.2, elle a été estimée par des calculs de transfert radiatif effectués sur des modèles de l'atmosphère martienne (Cockell et Andradý, 1999; Cockell *et al.*, 2000; Kuhn et Atreya, 1979; Patel *et al.*, 2004; Patel *et al.*, 2003; Patel *et al.*, 2002; Rontó *et al.*, 2003). Ces travaux théoriques ont montré que l'absorption due au CO₂ atmosphérique empêche tout photon de longueur d'onde inférieure à 190 nm d'atteindre la surface de Mars. Les autres facteurs principaux contrôlant la transmission UV de l'atmosphère martienne sont la concentration en O₃, O₂, CO, NO_x et en aérosols. La Figure 3-9 présente l'irradiance spectrale solaire théorique à la surface de Mars issue de deux scénarii extrêmes :

- (1) durant l'été de l'hémisphère nord (Ls= 70°) pour une faible concentration en aérosol ($\tau=0,1$), à l'équateur et à midi (Patel *et al.*, 2002),

(2) durant le printemps (équinoxe de printemps) pour une forte concentration d'aérosol ($\tau=2,0$), à 60°N et à midi (Cockell *et al.*, 2000)

L'irradiance totale entre 200 et 400 nm varie entre 42 et 55 W m⁻² en fonction des scénarii des modèles.

Afin de reproduire cette irradiance spectrale au laboratoire, la lampe à arc de Xénon constitue la source d'irradiation la mieux adaptée. Depuis 1997, elle est couramment utilisée dans la grande majorité des expériences visant à reproduire les conditions environnementales de la surface de Mars (Schuerger *et al.*, 2011; Schuerger *et al.*, 2003; Schuerger *et al.*, 2006; Stoker et Bullock, 1997), y compris l'expérience MOMIE (cf. Tableau 3-1). De plus, les mesures effectuées au paragraphe suivant confirment l'intérêt de la lampe à arc de Xénon pour reproduire l'irradiance spectrale à la surface de Mars (cf. Figure 3-9).

3.3.5.2. Mesure du flux UV de la lampe

Une étude de l'irradiance spectrale (c'est-à-dire du flux en W m⁻² nm⁻¹) de la lampe à Xénon utilisée dans le dispositif MOMIE a été réalisée par Stalport (2007) à l'aide de données constructeur (données absolues entre 206 et 400 nm) et de données mesurées au LISA à l'aide du spectrophotomètre SIPAT (données relatives entre 190 et 206 nm). Cette étude a permis de confirmer que la lampe utilisée offre une bonne représentativité de l'irradiance spectrale théorique à la surface de Mars.

Afin de s'affranchir des données constructeur et de connaître l'irradiance spectrale délivrée par la lampe à Xénon sur les échantillons, nous avons mis en place un protocole permettant sa mesure *in situ*. Une mesure *in situ* permet de prendre en compte l'effet des optiques (lentille, miroir, hublots) et de l'atmosphère de la boîte à gants sur la transmission du flux UV émis par la lampe jusqu'à ce qu'il parvienne à la surface de l'échantillon.

La mesure de l'irradiance spectrale reçue par les échantillons est essentielle pour :

- vérifier la représentativité du spectre UV délivré sur les échantillons avec les modèles de la surface de Mars,
- suivre sa variabilité (vieillesse de la lampe et des optiques, nettoyage),
- extrapoler les résultats de cinétique obtenus (taux de photodissociation, temps de vie) au cas de la surface de Mars.

L'irradiance spectrale reçue par les échantillons a donc été mesurée à l'aide d'un spectromètre UV radio-calibré « Black Comet C50 » construit par l'entreprise StellarNet

Inc. (USA). Ce spectromètre est suffisamment compact pour pouvoir être inséré dans la boîte à gants contenant le dispositif MOMIE et permettre une mesure *in situ*.

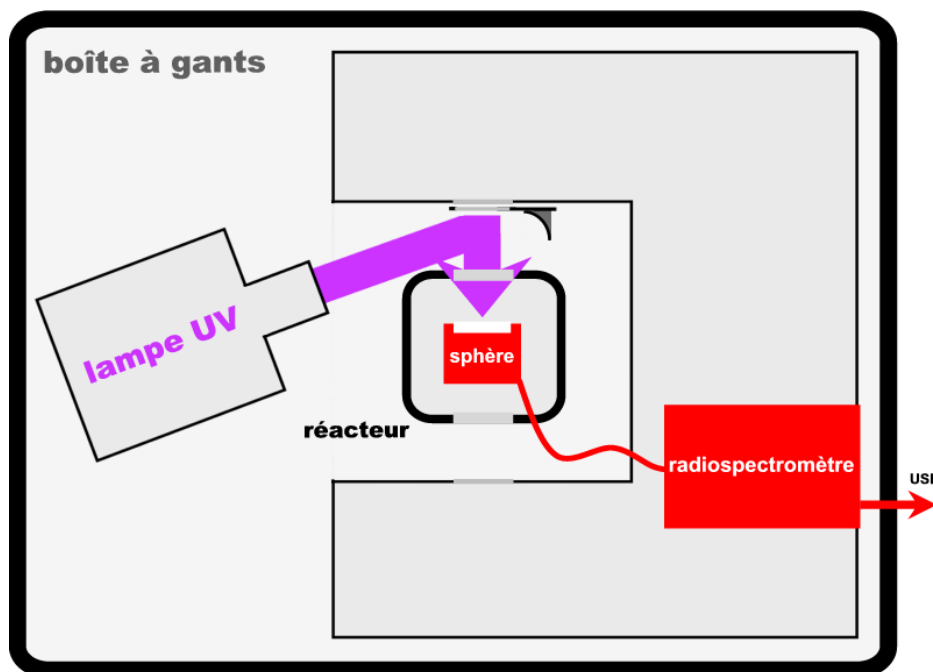


Figure 3-8 : schéma du dispositif de mesure *in situ* du flux UV reçu au niveau de l'échantillon.

La Figure 3-8 présente un schéma du dispositif de mesure :

- La mesure s'effectue dans les mêmes conditions que les expériences de simulation : le chemin optique du faisceau émis par la lampe est identique, et la boîte à gants est purgée et mise en surpression de diazote.
- Une sphère d'intégration permet de collecter la lumière précisément à l'endroit où se trouve l'échantillon lors des expériences de simulation. Elle est reliée via une fibre optique au spectromètre UV.
- Le spectromètre UV est connecté via un câble USB à un ordinateur enregistrant l'irradiance spectrale ($\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$) entre 200 et 400 nm. Le système de mesure (sphère intégrante, fibres optiques et spectromètre) a fait l'objet d'une calibration en usine à l'aide d'une lampe à deutérium du National Institute of Standards and Technology (NIST) dont l'irradiance spectrale entre 200 et 600 nm est connue de manière absolue. Le logiciel utilisé pour la mesure calcule ainsi l'irradiance spectrale absolue reçue au niveau de l'échantillon.

L'irradiance spectrale obtenue est présentée Figure 3-9. L'allure générale du spectre de 200 à 400 nm est en bon accord avec les résultats des modèles. On constate que le flux de photons reçus par l'échantillon dans MOMIE est environ 10 fois supérieur à

celui modélisé par Patel *et al.* (2002) pour un scénario d'insolation maximale à la surface de Mars. D'autre part cette mesure permet de s'assurer qu'il y a bien une inflexion du flux de photons vers 200-220 nm. L'ampoule, la lentille, ainsi qu'un hublot placé en sortie de la lampe sont constitués de silice fondue qui coupe tout rayonnement en dessous de 175-185 nm (cf. annexe C, Figure C-2). Néanmoins, des incertitudes persistent concernant les valeurs de l'irradiance spectrale entre 200 et 220 nm (points représentés sous la forme de petites croix sur la Figure 3-9), car ces longueurs d'onde se situent aux limites de détection du spectromètre. Les protocoles de mesure et la prise en compte de ces incertitudes sont discutés dans l'annexe A.

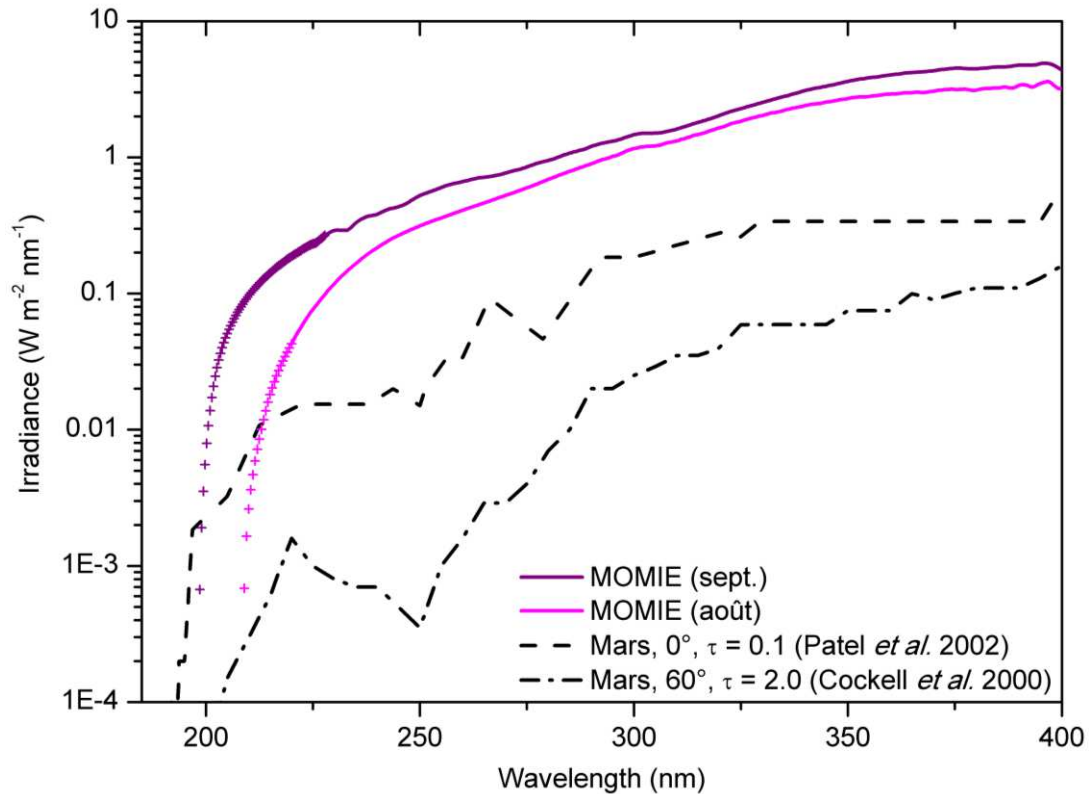


Figure 3-9 : Irradiance spectrale absolue reçue par l'échantillon dans le dispositif de simulation MOMIE (traits plein, mesurée en août et septembre 2012) comparée aux irradiances théoriques à la surface de Mars (traits pointillés) modélisées pour deux scénarii extrêmes : (1) durant l'été de l'hémisphère nord ($L_s = 70^\circ$) pour une faible concentration en aérosol ($\tau=0,1$), à l'équateur et à midi (Patel *et al.*, 2002), (2) durant le printemps (équinoxe de printemps) pour une forte concentration d'aérosol ($\tau=2,0$), à 60°N et à midi (Cockell *et al.*, 2000)

3.3.5.3. Extrapolation à Mars

L'énergie d'une liaison carbone-carbone simple est d'environ 3,6 eV, ce qui correspond à un photon d'environ 344 nm de longueur d'onde. Tout photon de longueur d'onde inférieure à ~300 nm aura donc une certaine probabilité de causer la photodécomposition d'une molécule organique possédant ce type de liaison (cf. § 2.4.2). Dans notre étude, nous nous focaliserons sur les photons de plus haute énergie, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 200 et 250 nm, pour deux raisons :

- Les photons de longueurs d'onde entre 200 et 250 nm auront une probabilité plus importante que ceux situés entre 250 et 300 nm de causer la photodécomposition d'une molécule organique,
- Pour tenir compte des variations du flux UV reçu par les échantillons au cours des différentes expériences, nous avons mis en place une stratégie utilisant des échantillons de glycine qui possèdent un maximum d'absorption dans l'UV entre 200 et 250 nm (cf. Figure 4-4, page 161). Extrapoler les résultats à Mars en se focalisant sur l'intervalle 200-250 nm permet de rester cohérent avec les calculs de recalage effectués en amont. Ces calculs sont détaillés au paragraphe 3.3.5.4.

En conséquence, nous avons choisi d'effectuer nos extrapolations en considérant le flux de photons émis entre 200 et 250 nm.

À partir de la mesure de l'irradiance spectrale décrite au paragraphe 3.3.5.2, on peut calculer le flux de photons entre 200 et 250 nm $F_{MOMIE (200-250 \text{ nm})}$ (en photon m⁻² s⁻¹). Connaissant le flux de photons sur Mars dans cette même gamme $F_{Mars (200-250 \text{ nm})}$ (donné par les modèles), on peut alors extrapoler à Mars les paramètres cinétiques déterminés pour les molécules organiques lors des expériences de simulations (temps de vie, taux de photodissociation) via la relation :

$$t_{irradiation (Mars)} = t_{irradiation (MOMIE)} \times \frac{F_{MOMIE (200-250 \text{ nm})}}{F_{Mars (200-250 \text{ nm})}}$$

où $t_{irradiation}$ est le temps d'irradiation sur Mars ou dans le dispositif MOMIE, avec :

$F_{MOMIE (200-250 \text{ nm})}$ compris entre $6,4 \times 10^{18}$ et $1,8 \times 10^{19}$ photon m⁻² s⁻¹ selon la date de l'expérience (cf. § 3.3.5.4 et Figure 3-11),

$F_{Mars (200-250 \text{ nm})}$ le flux maximal modélisé à la surface de Mars pour le scénario d'ensoleillement le plus intense (Patel *et al.*, 2002), soit $7,6 \times 10^{17}$ photon m⁻² s⁻¹.

Le flux de photons entre 200 et 250 nm est donc 8 à 24 fois plus élevé au cours des simulations dans le dispositif MOMIE qu'à la surface de Mars selon le scénario maximal

de Patel *et al.* (2002). Autrement dit, 1 heure d'irradiation dans MOMIE équivaut au maximum à 24h d'exposition aux conditions maximales d'insolation sur Mars. On peut ainsi extrapoler à Mars les paramètres cinétiques des molécules organiques déterminés expérimentalement.

3.3.5.4. Prise en compte de la variabilité du flux de la lampe UV

Causes de la variabilité du flux UV

Nous avons vu au paragraphe 3.3.5.3 que la connaissance du flux de photons arrivant sur l'échantillon est essentielle pour déterminer et extrapoler les cinétiques d'évolution des molécules organiques cibles étudiées à l'aide du dispositif expérimental MOMIE.

Or, ce flux de photons est susceptible de varier d'une expérience à l'autre pour plusieurs raisons :

- Sur le long terme, l'évaporation du matériau constituant la cathode de la lampe entraîne un noircissement des parois de l'ampoule (-20% d'intensité au bout de 2000 heures de fonctionnement, donnée constructeur).
- À moyen terme, au fur et à mesure de leur exposition au rayonnement émis par la lampe, les parois de l'ampoule, la lentille, les miroirs et les hublots présents sur le chemin optique du faisceau lumineux voient leurs propriétés de transmission se dégrader. Ce phénomène, appelé effet de solarisation, est dû à la formation de « centres colorés » (doublets d'électrons non appariés) formés lorsque des impuretés (atomes autres que Si et O) existent dans la matrice du verre (Bach et Neuroth, 1995).
- À court terme, des dépôts peuvent se former sur les optiques et dégrader leur propriété de transmission. Le matériel constituant ces dépôts peut provenir de la dégradation sous UV de matières plastiques ou de résidus d'huile siliconée présents à l'état de trace dans le dispositif, cf. thèse d'Audrey Noblet (Noblet, 2011).
- Au cours des expériences de simulation, des fluctuations du flux peuvent être causées au début lors du temps de chauffe puis au cours de l'expérience via son alimentation électrique.
- Enfin, si la géométrie du système optique est changée entre les expériences, l'éclairement de l'échantillon sera modifié (modification de la focalisation ou décalage de la zone éclairée sur l'échantillon). C'est le cas lors des nettoyages ou des changements de l'ampoule.

Du fait de l'allongement de la durée des simulations (cf. § 3.3.1, page 111), les durées d'irradiation ont augmenté et de nombreuses expériences se sont succédées. Ainsi,

le flux UV reçu par les échantillons a pu largement varier et il était donc nécessaire de quantifier ses variations afin de pouvoir comparer et extrapoler les résultats d'expériences effectuées à des dates différentes.

L'achat du spectromètre UV décrit au paragraphe 3.3.5 (page 119) ayant eu lieu à la fin de ma deuxième année de thèse, j'ai donc dû mettre en place une stratégie me permettant d'avoir un suivi de la variation du flux UV sans mesure directe à l'aide d'un appareil.

Description de la stratégie : expériences « étalon »

Le suivi de la variation du flux UV a été réalisé en répétant une expérience de simulation sur un échantillon identique (expérience « étalon ») à différentes périodes de l'année. J'ai choisi de répéter une expérience d'irradiation d'un échantillon de glycine (même protocole de préparation, même épaisseur, et même temps d'irradiation) car :

- (1) la préparation et la reproduction de cet échantillon est aisée,
- (2) la glycine est une molécule rapidement photolysée et sa cinétique de photolyse est d'ordre 1 (cela est déterminé au chapitre 4, § 4.1.1),
- (3) son maximum d'absorption vers 200-250 nm en fait une sonde des photons les plus énergétiques émis par la lampe UV.

Des échantillons de glycine d'épaisseur constante (277 ± 25 nm) ont donc été irradiés par pas de 60 min pendant 360 min au total, ceci à différentes dates. L'analyse des spectres infrarouges obtenus permet de calculer l'évolution de l'abondance relative de glycine au cours de l'irradiation (cf. § 3.4.5.1, page 146). La cinétique de la réaction de photodécomposition de la glycine étant d'ordre 1 (cf. § 4.1.1), on en déduit une courbe de tendance dont l'équation est :

$$\frac{N_t}{N_{t=0}} = \exp(-J_{\text{glycine}} \cdot t)$$

avec J_{glycine} le taux de photodissociation de la glycine en s^{-1} , qui vaut :

$$J_{\text{glycine}} = \int_{200 \text{ nm}}^{300 \text{ nm}} \Phi_{\text{glycine } \lambda} \cdot \sigma_{\text{glycine } \lambda} \cdot F_{\lambda} \cdot d\lambda$$

où :

$\Phi_{\text{glycine } \lambda}$ est le rendement quantique de photodissociation (molécule photon^{-1}),

$\sigma_{glycine \lambda}$ est la section efficace d'absorption ($\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$),

F_{λ} est le flux de photons de longueur d'onde λ ($\text{photon cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$).

Les spectres du rendement quantique de photodissociation $\Phi_{glycine \lambda}$ et de la section efficace d'absorption $\sigma_{glycine \lambda}$ sont inconnus. Néanmoins, la mesure du spectre UV d'un échantillon de glycine pure (cf. Figure 4-4) nous informe d'un maximum d'absorption, et donc d'un maximum de $\sigma_{glycine \lambda}$, entre 200 et 250 nm. Si l'on fait l'hypothèse d'un rendement quantique constant entre 200 et 300 nm, alors les photons situés entre 200 et 250 nm ont le plus de chance d'entraîner une photodécomposition efficace de la glycine. Ainsi, on néglige la dépendance en longueur d'onde et on fait l'hypothèse que $J_{glycine}$ est proportionnel au flux de photons intégré entre 200 et 250 nm noté $F_{200-250 \text{ nm}}$:

$$J_{glycine} = \Phi_{glycine} \cdot \sigma_{glycine} \cdot F_{200-250 \text{ nm}}$$

Ainsi, en déterminant $J_{glycine}$ à partir d'expériences de simulation sur des échantillons identiques à des dates différentes, la grandeur « $\Phi_{glycine} \cdot \sigma_{glycine}$ » restant constante, on peut estimer la variation relative du flux $F_{200-250 \text{ nm}}$ entre ces deux dates :

$$\frac{J_{glycine \text{ date1}}}{J_{glycine \text{ date2}}} = \frac{F_{200-250 \text{ nm date1}}}{F_{200-250 \text{ nm date2}}}$$

En faisant l'hypothèse :

- que $F_{200-250 \text{ nm}}$ est inversement proportionnel à la durée d'irradiation $t_{irradiation}$: $F_{200-250 \text{ nm}} = \frac{\alpha}{t_{irradiation}}$ (plus le flux de photons augmente, plus la durée d'irradiation pour recevoir la même dose de photons diminue),
- et que le facteur de proportionnalité α est constant à *date 1* et *date 2*,

on a alors l'équation :

$$\frac{J_{glycine \text{ date1}}}{J_{glycine \text{ date2}}} = \frac{F_{200-250 \text{ nm date1}}}{F_{200-250 \text{ nm date2}}} = \frac{t_{irradiation \text{ date2}}}{t_{irradiation \text{ date1}}}$$

$$t_{irradiation \text{ date2}} = t_{irradiation \text{ date1}} \times \frac{J_{glycine \text{ date1}}}{J_{glycine \text{ date2}}}$$

Équation 1

Connaissant $J_{glycine \text{ date1}}$, $J_{glycine \text{ date2}}$ et $t_{irradiation \text{ date1}}$ pour une expérience de simulation ayant eu lieu à la *date 1*, on peut calculer un nouveau temps d'irradiation

$t_{\text{irradiation date2}}$ correspondant au flux de photons à la *date 2* ($F_{200-250 \text{ nm date2}}$). On détermine ainsi les données d'évolution temporelles (taux de photodissociation, temps de vie, rendements quantiques) pour un flux de photons dont on connaît la valeur. La Figure 3-10 illustre cette opération sur les expériences d'irradiation de glycine.

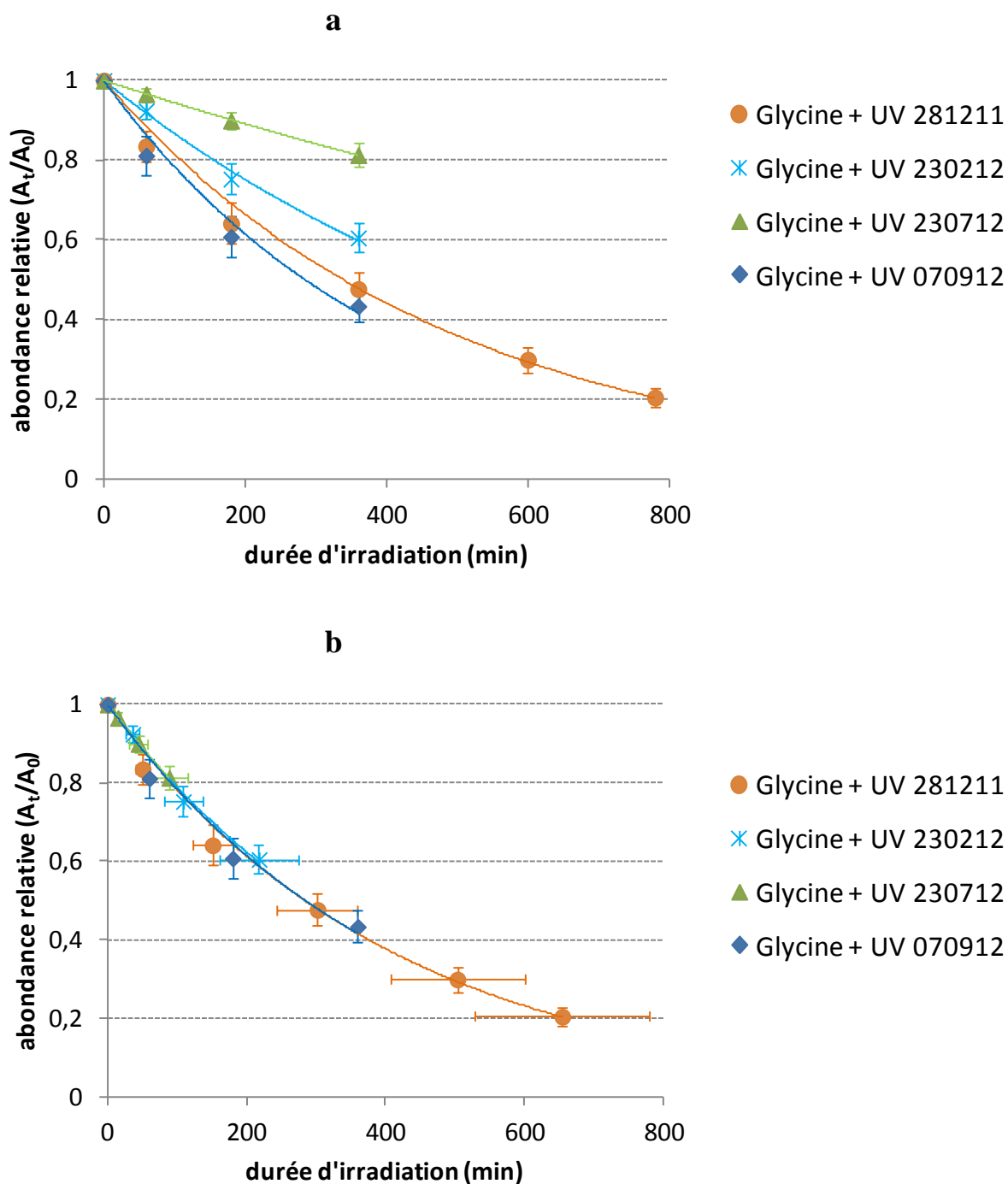


Figure 3-10 : Cinétiques de dégradation de la glycine sous irradiation UV dans le dispositif MOMIE pour des expériences réalisées à différentes dates **(a)** et résultats correspondant au recalage des temps d'irradiation sur le flux de septembre 2012 **(b)** selon le protocole décrit ci-dessus.

Mise en pratique de la stratégie : variations constatées du flux UV aux cours des expériences et recalage des temps d'irradiation

Entre décembre 2011 et août 2012 de nombreuses expériences d'irradiation ont été effectuées. Trois expériences d'irradiation d'un dépôt de glycine identique ont été menées pendant cette période, et trois valeurs de J_{glycine} ont été déterminées (cf. Figure 3-11). On constate que J_{glycine} , et donc le flux UV (via la relation établie par l'Équation 1 page 126), a diminué de près de 70% entre décembre 2011 et août 2012. Cette diminution est attribuée à la dégradation de l'ampoule et des optiques (miroirs, hublots) (cf. page 124 et annexe B).

Afin d'avoir des valeurs de J_{glycine} pour toutes les dates entre décembre 2011 et août 2012, ces données ont été extrapolées par une fonction exponentielle décroissante. Le résultat de cette extrapolation et les trois points de mesure de J_{glycine} sont présentés Figure 3-11 en fonction de la durée de fonctionnement de la lampe (cf. annexe B pour plus de détails).

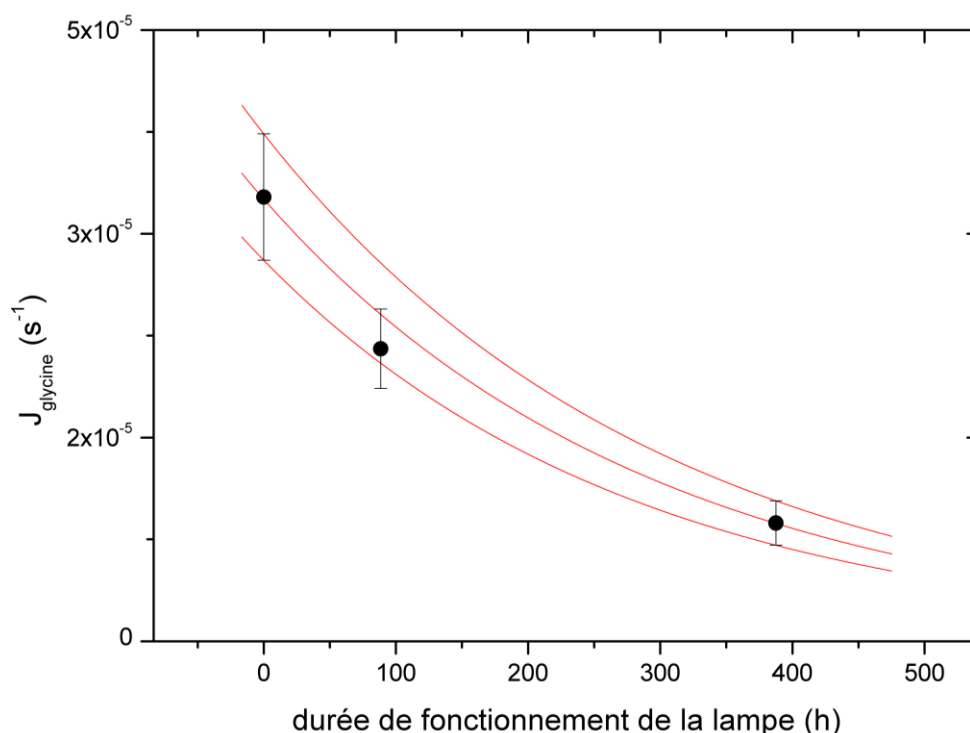


Figure 3-11 : Valeurs du taux de photodissociation de la glycine J_{glycine} (en s^{-1}) déterminées par la réalisation de trois expériences étalon (points noirs) et extrapolées par une fonction exponentielle décroissante pour obtenir les J_{glycine} correspondant à chaque expérience faite durant cette période.

À la fin de cette période, en août 2012, une mesure absolue du flux UV a été réalisée à l'aide du spectromètre UV présenté au paragraphe 3.3.5.2 (page 120). Les temps d'irradiation des diverses expériences de simulation effectuées sur la période de décembre 2011 à août 2012 ont donc tous été recalculés grâce à l'Équation 1 (page 126) pour correspondre au flux mesuré en août 2012.

Cette baisse du flux UV reçu par les échantillons s'est traduite par une augmentation significative de la durée des expériences de simulation : en août 2012 environ 4 fois plus de temps d'irradiation était nécessaire pour délivrer la même dose de photons qu'en décembre 2011.

En septembre 2012, afin de revenir à un flux de photons plus important, l'ampoule a été changée et les optiques nettoyées. Le changement de l'ampoule s'est nécessairement accompagné d'une modification de la géométrie du système optique, notamment de la focalisation du faisceau sur l'échantillon (cf. page 124). Afin de caractériser le flux UV reçu par l'échantillon dans cette nouvelle configuration, une mesure a été effectuée à l'aide du spectromètre UV, suivie d'une expérience « étalon » avec un dépôt de glycine. Les valeurs du flux de photons UV entre 200 et 250 nm obtenues via ces deux méthodes sont présentées Figure 3-12.

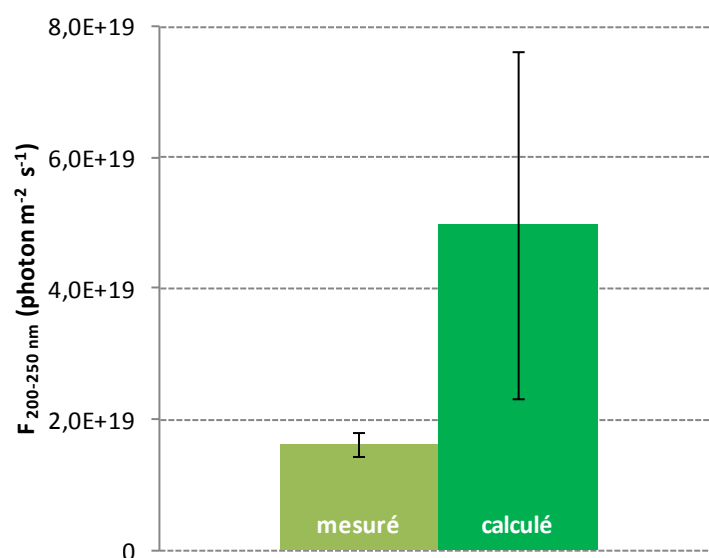


Figure 3-12 : Flux de photons entre 200 et 250 nm en septembre 2012, mesuré avec le spectromètre (à gauche) et calculé (à droite) à partir des mesures de J_{glycine} via l'équation $F_{200-250 \text{ nm sept.}} = \frac{J_{\text{sept.}}}{J_{\text{août}}} \times F_{200-250 \text{ nm août}}$ (Équation 1, page 126).

La différence entre la mesure et le calcul indique que l'hypothèse selon laquelle $J_{glycine}$ est proportionnel au flux de photons intégré entre 200 et 250 nm ($F_{200-250\text{ nm}}$) n'est pas vérifiée et introduit une erreur importante dans le calcul. La Figure 3-13 présentant les mesures de $J_{glycine}$ de $F_{200-250\text{ nm}}$ en septembre et août confirme ce constat. L'invalidation de cette hypothèse peut avoir deux causes principales :

- La dépendance en longueur d'onde est négligée dans le calcul du fait des inconnues ($\sigma_{glycine\ \lambda}$ et $\Phi_{glycine\ \lambda}$), mais elle est peut-être importante et pourrait conduire à un résultat erroné. En particulier, la présence de photons de longueurs d'onde inférieures à 200 nm pourrait expliquer l'augmentation observée du taux de photodécomposition de la glycine. Cependant, la mesure de l'irradiance spectrale effectuée à l'aide du spectromètre semble exclure la présence de photons plus énergétiques que 200 nm (cf. Figure 3-9).
- L'éclairement de l'échantillon par le faisceau de la lampe n'est pas homogène. Suite au changement de l'ampoule, la nouvelle focalisation du faisceau conduit à un meilleur éclairement de l'échantillon et donc à un $J_{glycine}$ accru pour une même valeur de flux intégré sur toute la surface du hublot (cf. annexe B.5). Le calcul, se basant sur des données déterminées pour un éclairement moins efficace, conduit donc à une surestimation du flux réellement reçu par l'échantillon (Figure 3-12).

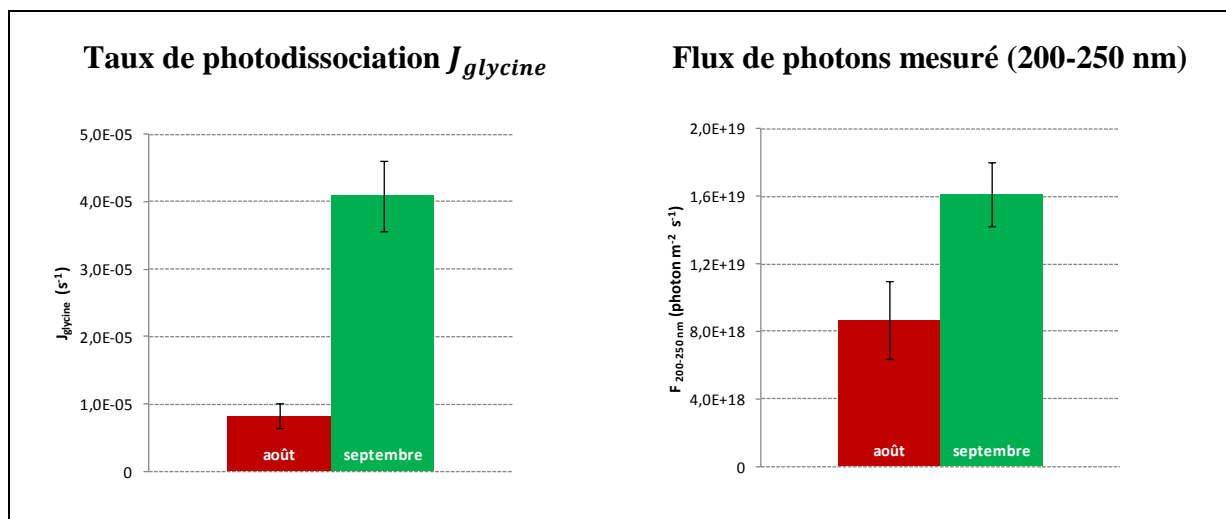


Figure 3-13 : À gauche le taux de photodissociation $J_{glycine}$ mesuré en août et septembre 2012 après le nettoyage et le changement de l'ampoule. À droite les mesures du flux de photons entre 200 et 250 nm effectuées aux mêmes dates à l'aide du spectromètre. La comparaison de ces deux mesures permet de constater que $J_{glycine}$ n'est pas proportionnel au flux de photons entre 200 et 250 nm.

Afin de prendre en compte au mieux toutes les sources de variations du flux UV sur nos échantillons (dégradations des optiques, différence de focalisation etc.), les temps

d'irradiation des expériences de simulation ont tous été recalculés selon l'Équation 1 (page 126) pour le flux UV mesuré en août 2012 et pour celui mesuré en septembre 2012. Ce qui donne les temps d'irradiation « équivalents » août $t_{irradiation (eq\ août)}$ et septembre $t_{irradiation (eq\ sept.)}$:

$$t_{irradiation (eq\ août)} = t_{irradiation (date\ expérience)} \times \frac{J_{glycine (date\ expérience)}}{J_{glycine (août)}}$$

$$t_{irradiation (eq\ sept.)} = t_{irradiation (date\ expérience)} \times \frac{J_{glycine (date\ expérience)}}{J_{glycine (sept.)}}$$

Pour chaque expérience, on a donc :

- 1) déterminé les paramètres quantitatifs (taux de photodissociation, temps de vie, rendements quantiques) pour ces deux temps d'irradiation – c'est-à-dire pour ces deux valeurs de flux,
- 2) extrapolé chacune des deux valeurs des paramètres au flux maximal estimé à la surface de Mars entre 200 et 250 nm (Patel *et al.* 2002),
- 3) puis calculé la moyenne de ces deux valeurs extrapolées à Mars : il s'agit des résultats finaux présentés au chapitre 4. Ces résultats finaux sont une estimation des paramètres quantitatifs dont la barre d'erreur prend en compte les différentes sources d'incertitude expérimentale.

3.3.5.5. *Caractérisation de l'impact des rayonnements infrarouges émis par la lampe sur l'évolution des échantillons*

Outre le rayonnement UV, la lampe à arc de Xénon génère aussi une grande quantité de rayonnement infrarouge entre 700 et 2200 nm (cf. Figure 3-14). Etant donné que le flux lumineux émis par la lampe est focalisé sur la surface de l'échantillon, le rayonnement infrarouge l'est également. Cela pourrait se traduire par l'échauffement de l'échantillon lors des irradiations et l'activation de processus d'évolution dus à l'apport d'énergie thermique en plus des ultraviolets.

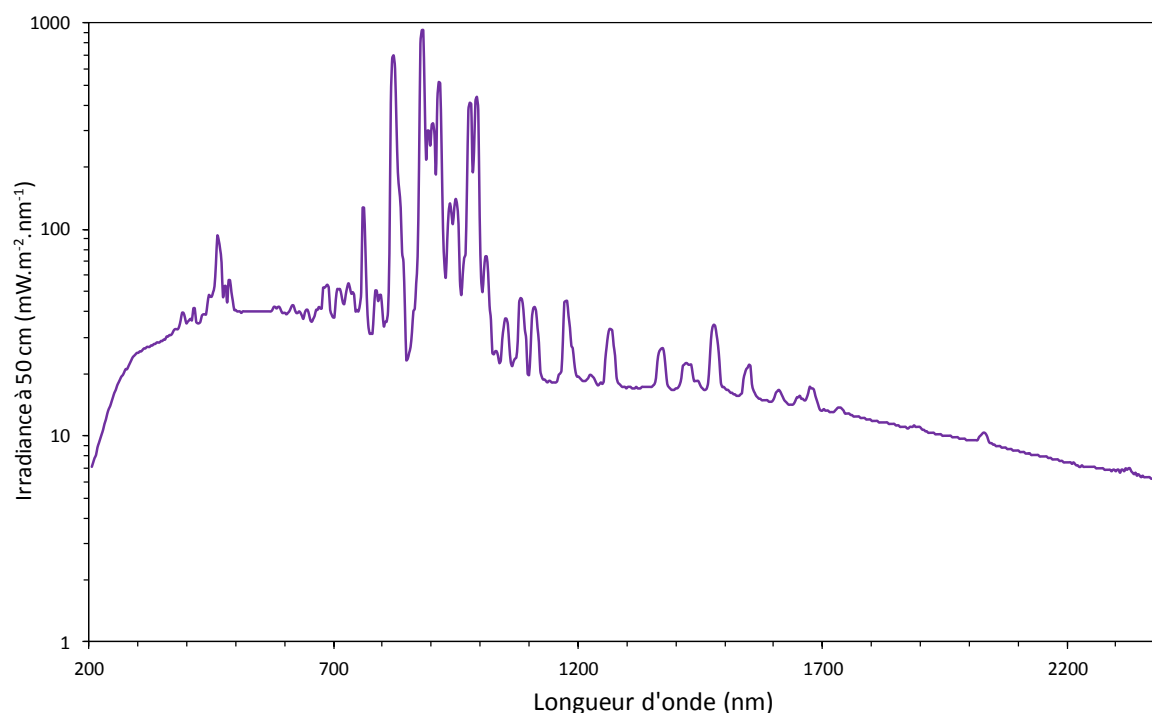


Figure 3-14 : Irradiance spectrale de la lampe UV utilisée dans le dispositif MOMIE (données constructeur, LOT-ORIEL, thèse de Fabien Stalport). On note que la lampe génère une grande quantité de photons dans le domaine de l'infrarouge entre environ 700 et 2200 nm. (Stalport, 2007)

Des expériences dédiées à mesurer l'impact des infrarouges émis par la lampe ont été menées sur des échantillons de glycine pure et d'urée en présence de nontronite. Un filtre passe-bas possédant une longueur d'onde de coupure à 495 nm (transmission de 0% en dessous de 450 nm et +92% entre 560 et 2200 nm, filtre colloïdal coloré GG495 de Schott) a été utilisé pour n'envoyer sur l'échantillon que le rayonnement infrarouge émis par la lampe afin de quantifier son impact. Après une irradiation d'une durée équivalente à celle pratiquée lors des simulations classiques, aucun changement significatif n'a été observé sur les spectres infrarouges de la glycine et de l'urée et l'aire des principales bandes d'absorption n'a diminué que de 0,3%. On en déduit donc que les photons infrarouges ont un impact négligeable sur l'évolution chimique des échantillons étudiés dans MOMIE. L'énergie thermique apportée par le flux lumineux est efficacement absorbée par l'huile cryogénique circulant dans le réacteur et **seule la part UV du rayonnement influe sur la chimie.**

3.4. Préparation et analyse des échantillons avant, pendant et après la simulation

3.4.1. Déroulement d'une expérience « type »

Avant le lancement d'une expérience de simulation, les échantillons à étudier sont préparés selon des protocoles différents en fonction de leur nature : molécule pure / ou molécule en interaction avec la nontronite (§ 3.4.2, page 133). Une fois préparés, ils sont caractérisés via la mesure de leur épaisseur (§ 3.4.3, page 139) et de leurs propriétés d'absorption dans l'ultraviolet (§ 3.4.4, page 145). Un des échantillons ayant des propriétés compatibles avec leur étude dans le dispositif de simulation MOMIE est alors placé dans le réacteur (voir la thèse d'Audrey Noblet pour la description détaillée de la mise en route des simulations, Noblet (2011)). Le réacteur est porté aux conditions moyennes de température et de pression de la surface de Mars et est irradié par le flux de photons issu de la lampe UV pendant plusieurs intervalles de temps pouvant aller de 30 minutes à quelques heures. Entre chaque intervalle d'irradiation, des spectres infrarouges de l'échantillon sont réalisés afin de suivre l'évolution chimique de la phase solide (§ 3.4.5.1, page 146). Durant toute la durée de la simulation, un spectromètre de masse analyse les gaz issus du réacteur (§ 3.4.5.2, page 148). Une fois l'expérience de simulation terminée (après 3 à 4 jours), le réacteur est progressivement réchauffé et remis à pression atmosphérique. Les propriétés d'absorption de l'échantillon dans l'ultraviolet sont à nouveau mesurées et sa composition chimique est analysée par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse afin d'identifier les produits formés (§ 3.4.6, page 150).

3.4.2. Préparation des échantillons

Les dépôts étudiés dans le dispositif de simulation MOMIE doivent être suffisamment fins et homogènes afin de transmettre modérément dans l'ultraviolet et pour permettre leur suivi par transmission infrarouge (cf. § 3.3.4). Des protocoles de préparation adaptés ont donc été mis en place.

3.4.2.1. *Préparation des échantillons de molécules organiques pures*

Les échantillons de molécules organiques pures sont préparés à l'aide d'un réacteur de sublimation/recondensation mis en place au LISA par Yuan Yong Guan (Guan *et al.*, 2010).

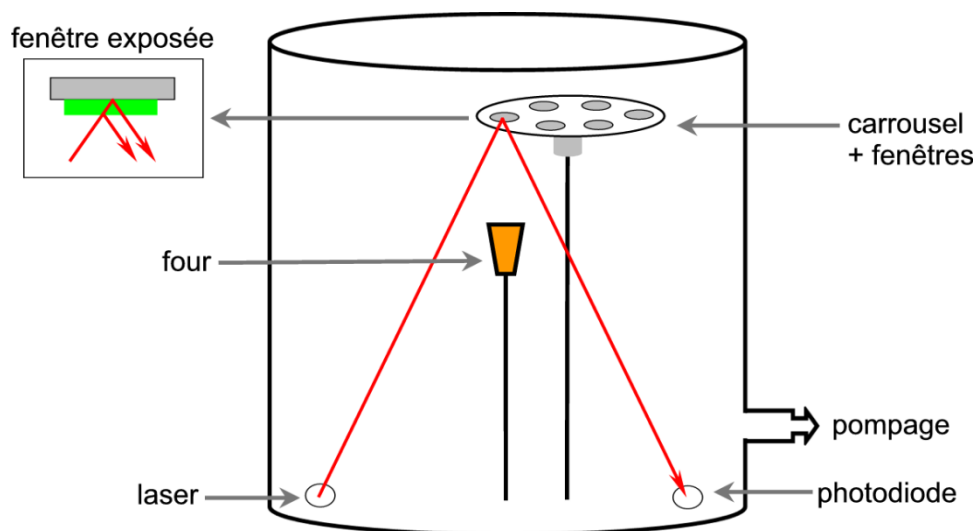


Figure 3-15 : Images (en haut) et schéma (en bas) du réacteur de sublimation, d'après Guan *et al.* (2010).

Ce réacteur (Figure 3-15) est une enceinte contenant un petit four, un carrousel porte-échantillons situé au dessus du four et un dispositif d'interférométrie (laser et détecteur). L'enceinte est connectée à un système de pompage.

La réalisation d'un dépôt se déroule de la façon suivante :

- La molécule organique à déposer est introduite sous forme de poudre⁶ dans un creuset en céramique placé dans le four, et les fenêtres en MgF_2 propres sont positionnées sur le carrousel.

⁶Les molécules organiques sous forme de poudre ont été fournies par VWR BDH Prolabo pour la glycine (98%, produit n°24403.298), Sigma-Aldrich pour l'adénine ($\geq 99\%$, ref. n°A8626-25G), Alfa Aesar pour l'urée (99,3+%, ref. n°036429), Fluka Sigma-Aldrich pour le chrysène ($\geq 97\%$, ref. n°27220) et l'acide mellitique a été fourni par Sigma-Aldrich (99%, ref. n°M2705-1G).

- L'enceinte est fermée hermétiquement et le système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire est mis en route, permettant d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} mbar.
- Lorsque la pression souhaitée est atteinte, le four est chauffé à une température contrôlée, permettant la sublimation de la molécule et sa recondensation sur la surface froide de la fenêtre en MgF_2 située juste au-dessus du four (cf. Tableau 3-2).
- L'intensité du signal laser réfléchi à la fois par la surface du hublot et par celle du dépôt en formation conduit à la formation de franges d'interférences périodiques enregistrées sur ordinateur. L'épaisseur du dépôt peut être évaluée grâce à ces franges comme cela est expliqué en détails au paragraphe 3.4.3.3 (page 140).
- Une fois l'épaisseur souhaitée atteinte, on tourne le carrousel pour terminer le dépôt en cours et exposer une nouvelle fenêtre.
- Lorsque tous les dépôts à réaliser sont terminés, le four est éteint et on attend que la température soit inférieure à 30°C pour « casser » le vide, ouvrir l'enceinte et récupérer les échantillons.

Pour éviter une exposition trop longue des échantillons à l'atmosphère du laboratoire, les analyses par transmission UV et infrarouge et le placement dans le réacteur MOMIE sont réalisés quelques heures après l'obtention du dépôt. Une fois le dépôt réalisé, on s'assure que son spectre infrarouge correspond bien à celui de la molécule pure, donné dans la littérature.

Molécule déposée	Température de sublimation ($^\circ\text{C}$)	Pression de sublimation (mbar)
Glycine	130	$3,2 \times 10^{-3}$
Adénine	130	$2,0 \times 10^{-3}$
Urée	86	$3,8 \times 10^{-3}$
Chrysène	75	$1,4 \times 10^{-3}$
Anhydride mellitique*	175	$8,9 \times 10^{-4}$

Tableau 3-2 : conditions de température et de pression pour lesquelles la sublimation des molécules a été réalisée dans le réacteur de sublimation. *Pour effectuer les dépôts d'anhydride mellitique, de l'acide mellitique est introduit dans le four du réacteur de sublimation. Sous l'effet du chauffage, l'acide mellitique se déshydrate totalement, conduisant à la formation d'anhydride qui se sublime et se dépose sur la fenêtre exposée.

3.4.2.2. Préparation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite

Synthèse de la nontronite

Pour étudier l'évolution chimique des molécules cibles en interaction avec la nontronite, il était nécessaire de disposer d'une nontronite « pure », dépourvue de contamination organique contenue dans des échantillons naturels. J'ai donc initié une collaboration avec l'équipe « Biointerfaces » du Laboratoire de Réactivité de Surface (CNRS UMR 7197, Université Pierre et Marie Curie) afin de synthétiser une nontronite dépourvue de contaminant organique.

La synthèse de la nontronite est réalisée à partir d'un gel de silicium (métasilicate de sodium), fer (chlorure de fer III) et aluminium (chlorure d'aluminium III) soumis à des conditions hydrothermales, c'est-à-dire à forte température et pression dans un autoclave (Andrieux et Petit, 2010). Après un mois à 200°C, on obtient la formation de nontronite pure et bien cristallisée. La nontronite de synthèse préparée pour cette étude a pour formule brute $(\text{Fe}_{1,75}, \text{Al}_{0,31}) (\text{Si}_4) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$.

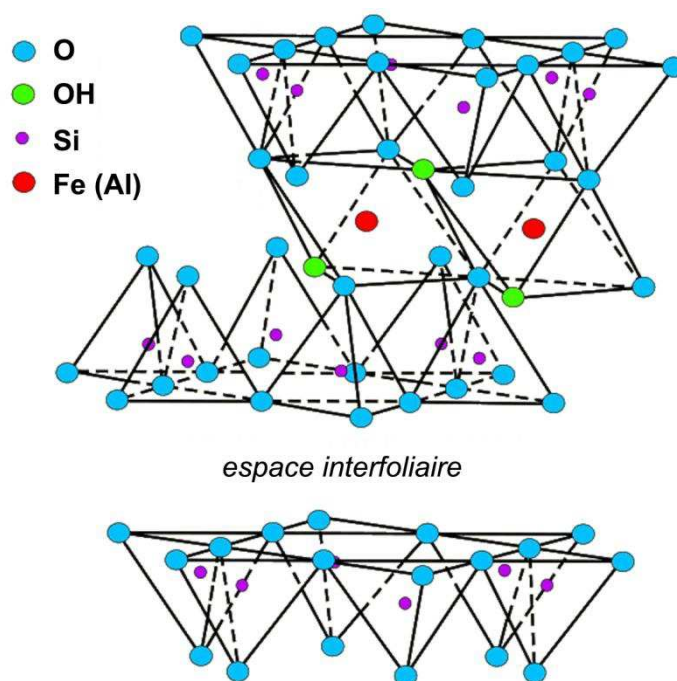


Figure 3-16 : Structure cristallographique d'une smectite, ici la nontronite. Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (les cations entre parenthèses indiquent des substitutions possibles localement). La nontronite est constituée d'un empilement de ces feuillets, séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent recevoir des cations compensateurs (H_2O , molécules organiques etc.). Figure d'après Grim (1962).

Afin d'augmenter le potentiel d'oxydation de l'argile, celle-ci a été dopée avec des ions Fe^{3+} en ions compensateurs dans l'espace interfoliaire (cf. Figure 3-16). Cet échange cationique a été effectué en mettant en contact la nontronite synthétisée dans une solution de chlorure de fer (III) à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Trois contacts de 2 heures chacun, suivis de filtrations, ont été réalisés. Puis la nontronite a été lavée par trois fois 100 mL d'eau et séchée à 60°C .

Réalisation des dépôts de molécules organiques en interaction avec la nontronite

Durant la phase de validation du nouveau dispositif MOMIE, des expériences d'évolution de la glycine en présence d'argile avaient été réalisées en déposant au tamis les grains minéraux sur le dépôt organique réalisé par sublimation. Aucune différence d'évolution (qualitative ou quantitative) n'avait été clairement mise en évidence par rapport aux expériences réalisées sans dépôt d'argile (Noblet, 2011). Toutefois, l'interaction molécule-minéral était très faible suite à ce simple dépôt mécanique. J'ai donc conclu qu'il était nécessaire de mettre en interaction plus intimement la molécule et la surface via un protocole de préparation des dépôts adapté.

J'ai donc mis en contact les molécules organiques et la nontronite en solution aqueuse afin de réaliser la chimie-sorption des molécules sur la surface minérale et dans l'espace interfoliaire. Le protocole de préparation des échantillons est le suivant :

- Préparation de la suspension argile/molécule organique : une solution aqueuse à $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de la molécule organique étudiée et à $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de nontronite est réalisée, puis maintenue sous agitation pendant au moins 2 heures afin de permettre aux grains d'argile de se dilater et de recevoir dans l'espace interfoliaire les molécules organiques et l'eau.
- Réalisation du dépôt par évaporation/sédimentation : 1 mL de la suspension molécule/nontronite est déposé sur la fenêtre en MgF_2 maintenue à 50°C . Après 35 minutes, la goutte d'eau présente sur la fenêtre s'est complètement évaporée laissant un dépôt solide homogène qui peut être étudié et placé dans le réacteur MOMIE (cf. Figure 3-17).

Notons que ce protocole de préparation de l'échantillon est représentatif d'un scénario naturel où des molécules organiques ont pu être mises en interaction avec des argiles sur Mars lors d'épisodes de stagnation ou d'écoulement d'eau liquide. D'autre part, la mise en suspension dans l'eau de l'argile permet l'adsorption de molécules d'eau à sa surface : celles-ci pourront engendrer la formation d'oxydants (radicaux hydroxyles) lorsqu'elles seront exposées aux UV lors des simulations.

En revanche, en raison des contraintes liées au dispositif MOMIE (transmission UV/IR, dépôt homogène), ce protocole de préparation conduit à des échantillons dont le ratio molécule/minéral est élevé. Le ratio massique molécule/minéral varie entre 1 et 3,6 en fonction de l'échantillon préparé (cf. § 4.2). On peut donc supposer qu'une fraction des molécules n'est pas en interaction directe avec la surface minérale. Cela devra être pris en compte lors des analyses.

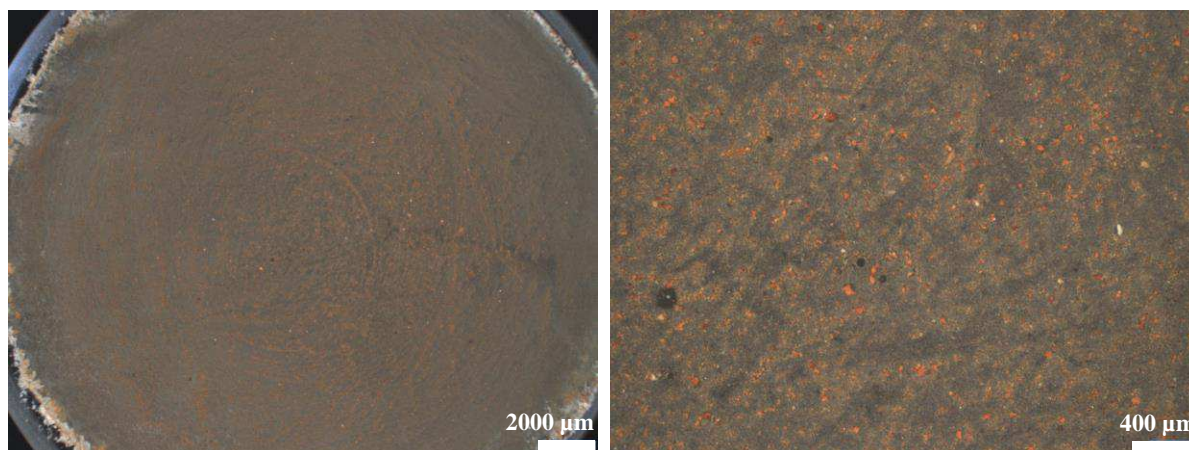


Figure 3-17 : Photographies à la loupe binoculaire d'un échantillon de glycine en présence de nontronite, obtenu par le protocole d'évaporation/sédimentation. Ce protocole permet d'obtenir des dépôts relativement homogènes sur la surface de la fenêtre en MgF_2 . Les plus gros grains de nontronite font 25 μm de diamètre (voir aussi Figure 4-34, page 214).

Caractérisation des dépôts par diffraction des rayons X

Afin de vérifier que les échantillons préparés contenaient bien des molécules organiques en interaction forte avec l'argile, j'ai souhaité mettre en évidence l'intercalation des molécules organiques dans les feuillets de la nontronite.

L'intercalation de molécules dans l'espace interfoliaire d'une argile entraîne l'augmentation de la largeur de l'espace interfoliaire (Figure 3-16). D'après la loi de Bragg⁷ cette augmentation de la distance entre les feuillets se traduit par une diminution de la valeur de l'angle du pic de diffraction correspondant (001).

J'ai donc mesuré les diffractogrammes d'échantillons de molécules/nontronite obtenus suite au protocole décrit ci-dessus. La mesure a été effectuée au service de

⁷ Loi de Bragg : $2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$, avec :
 d : la distance entre deux plans cristallographiques,
 θ : le demi-angle de déviation,
 n : l'ordre de diffraction,
 λ : la longueur d'onde des rayons X.

diffraction des rayons X de l'Université Paris Diderot par Sophie Nowak à l'aide d'un diffractomètre X'pert pro (Panalytical) équipé d'un détecteur X'celerator (cf. annexe E).

Le pic de diffraction aux bas angles (001) étant très mal résolu, je n'ai pas pu conclure à une intercalation effective des molécules dans l'espace interfoliaire de la nontronite. Les diffractogrammes et leurs interprétations sont présentés dans l'annexe E.

3.4.3. Détermination de l'épaisseur des échantillons

3.4.3.1. *Pourquoi déterminer l'épaisseur des échantillons ?*

Les échantillons dont l'évolution chimique est étudiée dans le dispositif MOMIE n'ont pas tous la même épaisseur.

- Les échantillons de molécules organiques en interaction avec des grains minéraux sont plus épais que les échantillons de molécules organiques pures.
- D'autre part, l'épaisseur des échantillons de molécules organiques pures est différente selon la nature de la molécule étudiée.

Pour évaluer le nombre de molécules présentes dans l'échantillon et calculer un **rendement quantique de photodissociation (en molécule photon⁻¹)**, c'est-à-dire la probabilité qu'un photon incident cause la photodissociation d'une molécule, il est nécessaire de connaître l'épaisseur des dépôts, en plus du flux de photons (la mesure du flux de photons est expliquée au paragraphe 3.3.5, page 119 et le calcul du rendement quantique de photodissociation en annexe G.3).

Connaître l'épaisseur des dépôts étudiés permet aussi d'**évaluer son influence sur leur cinétique d'évolution**, en particulier lorsqu'ils ne sont pas idéalement « optiquement fins » vis-à-vis du rayonnement UV (cf. annexe G).

3.4.3.2. *Deux techniques pour mesurer l'épaisseur des échantillons*

L'épaisseur des échantillons étudiés dans MOMIE a été déterminée par deux méthodes :

- **Mesure par interférométrie lors du dépôt dans le réacteur de sublimation.** Cette méthode de mesure n'est possible que pour les échantillons de molécules pures, et pour certaines molécules la visualisation d'interférences n'est pas possible (dépôt trop rapide). Une seconde technique de mesure de l'épaisseur était donc nécessaire pour ces échantillons.

- **Mesure à l'aide d'un microscope interférométrique.** Cette méthode étant destructive, elle ne peut pas être réalisée sur les dépôts avant leur introduction dans le réacteur MOMIE.
 - Pour les échantillons de molécules pures, nous avons donc évalué l'épaisseur en procédant à un étalonnage entre l'aire de bandes infrarouges caractéristiques de la molécule et l'épaisseur mesurée par le microscope à l'aide de plusieurs échantillons « étalons » d'épaisseurs différentes. Connaissant le spectre infrarouge d'un dépôt, on peut ainsi évaluer son épaisseur.
 - Pour les échantillons de molécules en présence de minéral, l'épaisseur du dépôt étudié dans le dispositif MOMIE a été déterminée en préparant et mesurant plusieurs dépôts identiques à celui-ci.

3.4.3.3. Mesure par interférométrie lors du dépôt dans le réacteur de sublimation

Le réacteur de sublimation, présenté au paragraphe 3.4.2.1 (page 133), possède un système interférométrique permettant de suivre l'augmentation de l'épaisseur du dépôt au cours de sa formation.

Un faisceau laser à 650 nm est envoyé au centre de la fenêtre exposée sur laquelle viennent se déposer les molécules organiques sublimées (cf. Figure 3-15, page 134). Le faisceau laser incident est réfléchi d'abord par la surface du dépôt en formation puis par celle de la fenêtre en MgF_2 (Figure 3-15 et Figure 3-18). La différence de marche δ entre les rayons lumineux réfléchis par la surface du dépôt et par la base de la fenêtre génère un déphasage $\Delta\varphi$ qui conduit à la formation d'interférences constructives ou destructives en fonction de l'épaisseur du dépôt. La photodiode située sur le trajet des rayons réfléchis (Figure 3-15) enregistre donc au cours du temps les fluctuations de l'intensité lumineuse qui se traduisent par des franges périodiques (Figure 3-19).

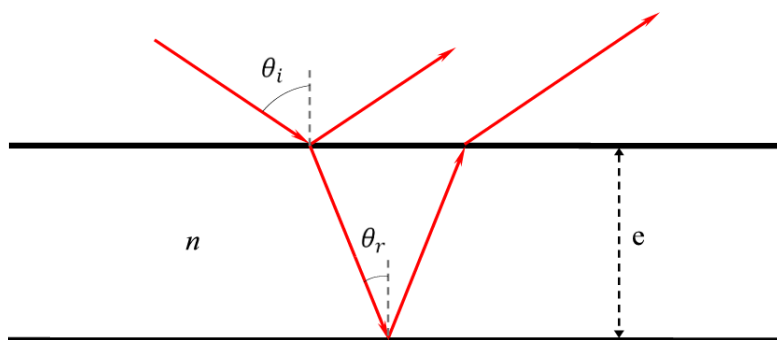


Figure 3-18 : Schéma de principe de la différence de marche dans un dépôt organique solide d'indice n et d'épaisseur e sur une fenêtre en MgF_2 .

L'application de la loi de Descartes au système décrit Figure 3-18 permet d'exprimer la différence de marche δ entre deux rayons réfléchis consécutifs (cf. démonstration en annexe D.3) :

$$\delta = 2 n e \cos(\theta_r)$$

avec :

n : l'indice optique du dépôt à 650 nm, la longueur d'onde du laser

e : l'épaisseur du dépôt

θ_r : l'angle de réfraction au sein du dépôt (cf. Figure 3-18)

$$\theta_r = \arcsin\left(\frac{\sin(\theta_i)}{n}\right)$$

Or, pour une période des franges d'interférence, la différence de marche δ est égale à la longueur d'onde λ et on a donc :

$$\delta = \lambda = 2 n e \cos(\theta_r)$$

$$e = \frac{\lambda}{2 n \cos(\theta_r)}$$

L'enregistrement des franges d'interférence (Figure 3-19) permet donc de déterminer l'épaisseur du dépôt.

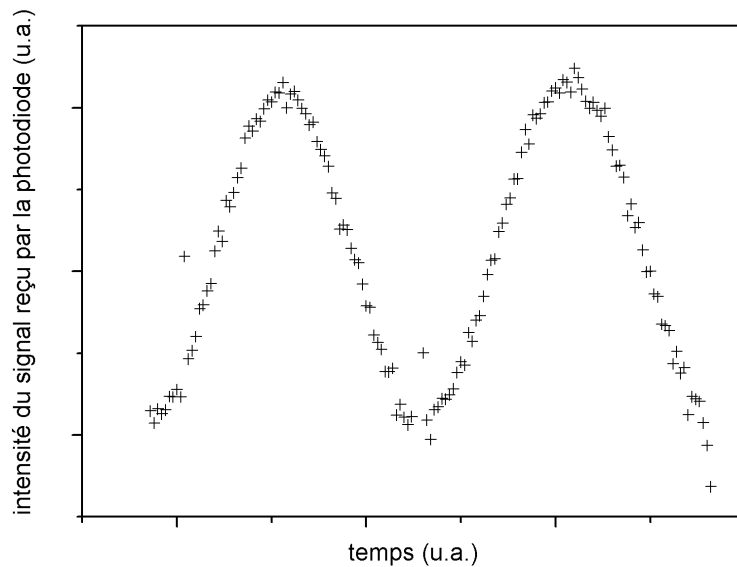


Figure 3-19 : Enregistrement de l'intensité du signal laser reçu par la photodiode lors d'un dépôt d'adénine dans le réacteur de sublimation. Le dépôt réalisé ici a une épaisseur correspondant à deux périodes, soit $\frac{\lambda}{n \cos(\theta_r)}$.

La principale source d'incertitude réside dans la valeur de l'indice optique n du dépôt organique à 650 nm. En effet, mis à part pour l'adénine ($n = 1,65$ d'après Arakawa *et al.* (1986)), nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeur expérimentale de n pour les autres molécules étudiées. Cependant, une consultation de la base de données de l'American Chemical Society indique que 99,3 % des molécules organiques pour lesquelles des valeurs expérimentales de n sont renseignées (soient 176551 molécules sur 177726) possèdent un indice optique compris entre 1,2 et 1,8. Pour les autres molécules étudiées nous avons donc pris $n = 1,5 \pm 0,3$.

3.4.3.4. Mesure par microscopie interférométrique et étalonnage infrarouge

Principe de la microscopie interférométrique

La microscopie interférométrique est une technique d'imagerie, basée sur la démodulation de phase ou d'amplitude d'interférogrammes, qui permet d'obtenir la topographie d'une surface avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

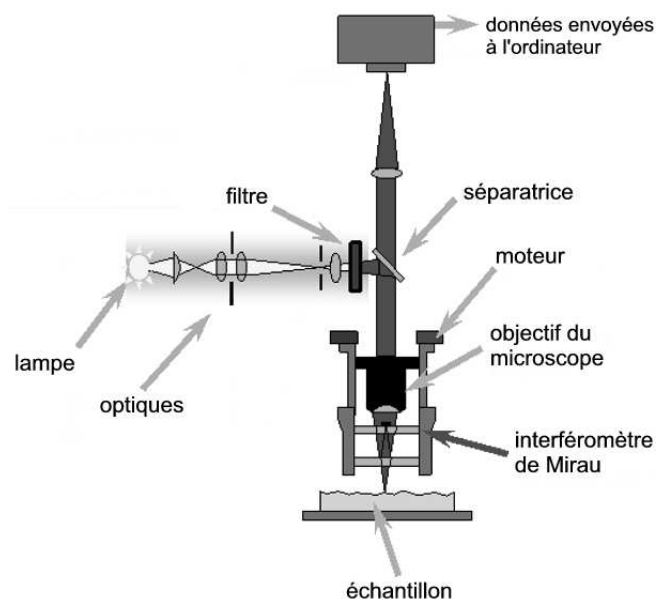


Figure 3-20 : Schéma de principe du microscope interférométrique, d'après Veeco (1999)

L'appareil utilisé pour les mesures (WYKO NT1100 Optical Profiling System, de Veeco) est constitué d'un microscope optique associé à un interféromètre à deux faisceaux pour lequel le chemin optique d'un des bras de l'interféromètre peut être ajusté avec précision à l'aide d'un moteur piézoélectrique. Le faisceau incident est divisé en deux par une séparatrice. La recombinaison du faisceau de référence réfléchi par le miroir interne

de l'interféromètre et du faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon produit un interférogramme (franges d'interférences) qui est enregistré par une caméra. Le moteur piézoélectrique permet de sonder ainsi toute la profondeur de l'échantillon sur une zone de $1,217 \times 0,926$ mm. L'altitude de chaque pixel est alors déterminée via l'analyse des interférogrammes (voir Bréluzeau *et al.* (2005) et Veeco (1999) pour plus de détails).

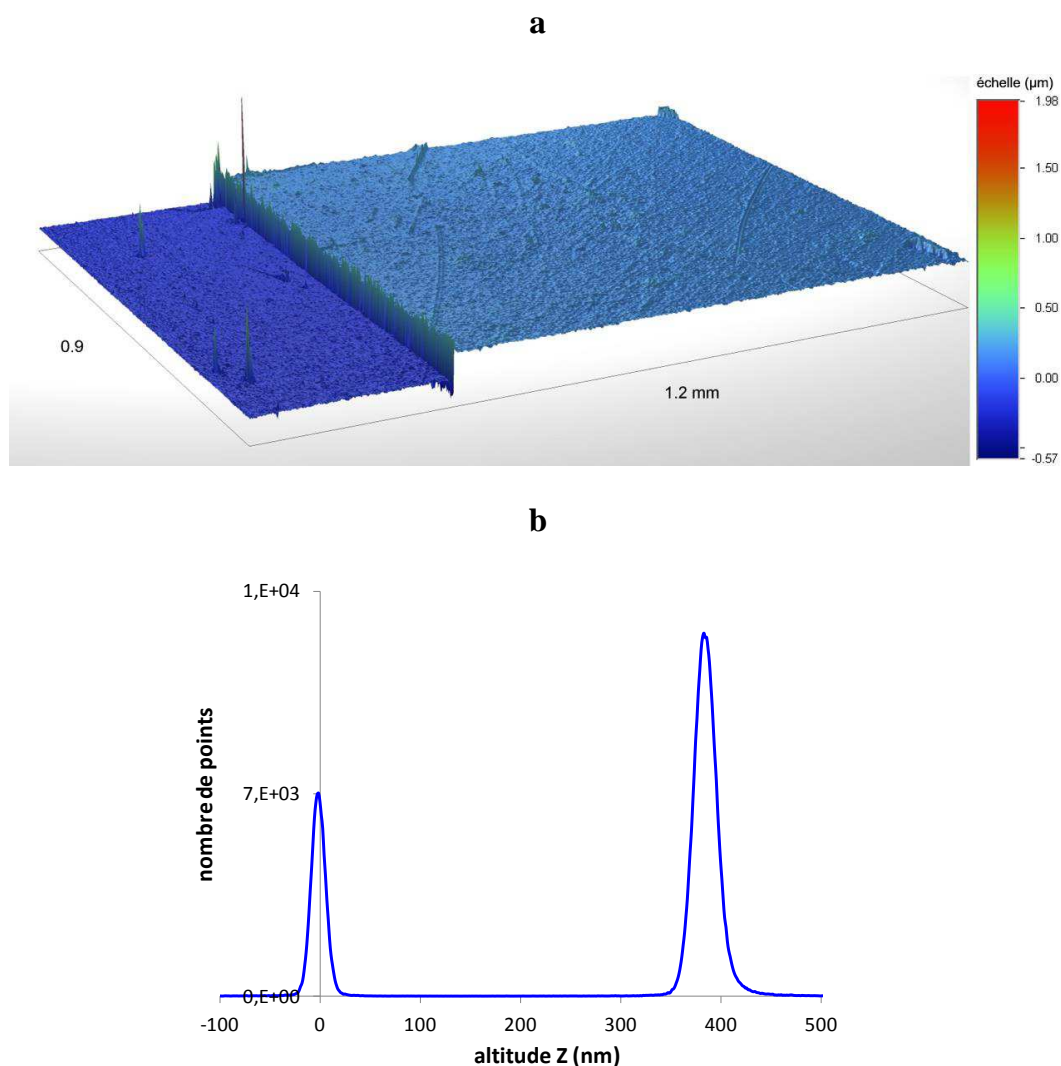


Figure 3-21 : (a) – vue en trois dimensions d’une surface de $1,217 \times 0,926$ mm située au niveau de la zone excavée d’un dépôt de glycine pure dont l’altitude de chaque point a été mesurée par le microscope interférométrique. Le bleu foncé correspond à la surface de la fenêtre de MgF_2 (zone excavée) et le bleu clair à la surface du dépôt organique. (b) – histogramme des niveaux d’altitude de la surface présentée en (a), la différence entre les maxima des deux gaussiennes donne l’épaisseur moyenne du dépôt de glycine, qui vaut ici 387 ± 14 nm.

Afin de mesurer l’épaisseur d’un échantillon, le dépôt effectué sur une fenêtre optique en MgF_2 est excavé d’environ 2 mm de large sur toute sa longueur à l’aide d’une

pointe en plastique dur, révélant ainsi la surface nue de la fenêtre en MgF_2 . L'analyse de la zone excavée à l'aide du microscope interférentiel permet d'avoir une image topographique de la différence de marche (Figure 3-21 a). Le tracé de l'histogramme des niveaux d'altitude de chaque pixel de la zone mesurée donne deux gaussiennes : l'une correspondant à la surface de la fenêtre en MgF_2 , l'autre correspondant à la surface du dépôt (Figure 3-21 b). La différence d'altitude entre ces deux maxima donne l'épaisseur du dépôt effectué. On considère tous les dépôts comme strictement cylindriques, donc à épaisseur uniforme.

Etalonnage infrarouge

Afin de déterminer l'épaisseur des dépôts de molécules pures pour lesquels on ne possède que des spectres infrarouges, j'ai établi pour chaque molécule des droites d'étalonnage donnant l'épaisseur de l'échantillon en fonction de l'aire d'une bande infrarouge caractéristique.

Plusieurs échantillons « étalons » d'épaisseurs différentes ont été produits à l'aide du réacteur de sublimation, puis leurs spectres infrarouges ont été mesurés. Par la suite, leur épaisseur a été mesurée avec le microscope interférométrique selon la procédure décrite ci-dessus. Les droites d'étalonnage obtenues pour toutes les molécules étudiées en phase pure sont présentées dans l'annexe D. La Figure 3-22 montre un exemple de résultat obtenu pour l'adénine.

À l'aide de ces données, connaissant le spectre infrarouge d'un dépôt, on peut ainsi évaluer son épaisseur.

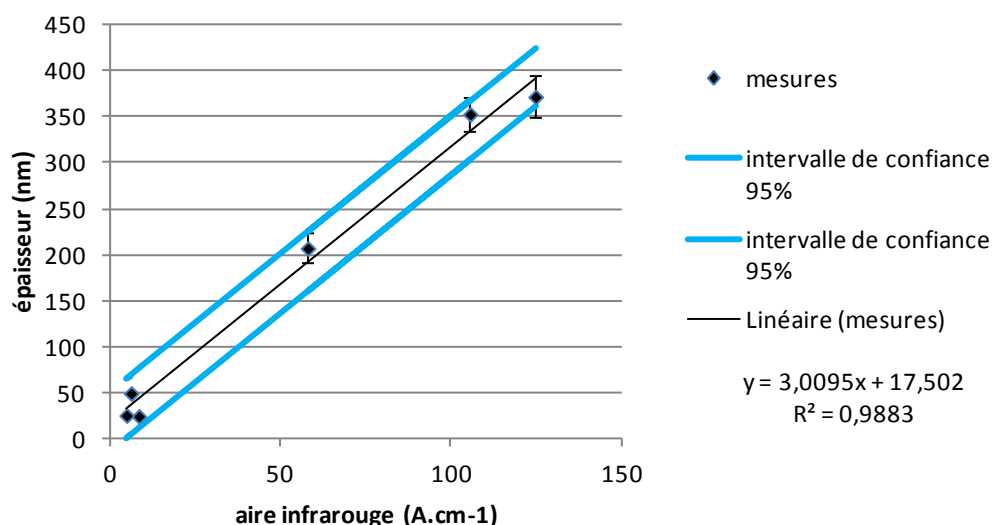


Figure 3-22 : droite d'étalonnage obtenue pour des dépôts purs d'adénine de 25 à 400 nm d'épaisseur.

3.4.4. Mesure de l'absorption UV des échantillons avant et après simulation

La mesure du spectre d'absorption dans l'ultraviolet d'un échantillon permet de visualiser l'ensemble des transitions électroniques possibles dans la gamme de longueur d'onde considérée (cf. § 2.4.2). Il est essentiel d'effectuer cette mesure pour pouvoir discuter de la photostabilité des échantillons étudiés.

Afin de caractériser leur absorption dans l'UV, les échantillons, une fois préparés, ont été placés dans un spectromètre ultraviolet (Perkin-Elmer Instruments "Lambda 40", ou Agilent Technologies "Cary 60").

Les spectres UV ont été acquis en mode transmission (120 nm/min et résolution de 1 nm) et pour l'intervalle de longueur d'onde 190-400 nm, correspondant aux photons les plus énergétiques reçus à la surface de Mars et dans notre dispositif de simulation. La fenêtre en MgF_2 portant l'échantillon est fixée sur un support inséré sur le trajet optique du faisceau UV. Avant chaque série de mesure, un spectre de référence est réalisé sur une fenêtre en MgF_2 vide afin de déterminer la ligne de base et s'affranchir de la contribution de la fenêtre en MgF_2 dans le spectre des échantillons.

Avant simulation : Les spectres ultraviolets des échantillons ont été mesurés avant leur introduction dans le dispositif MOMIE pour s'assurer qu'ils absorbent modérément le rayonnement UV et que leur évolution chimique pourra bien être étudiée lors des expériences d'irradiation. En effet, un échantillon absorbant trop fortement le rayonnement UV ne pourra pas être suffisamment impacté pendant le temps caractéristique de nos expériences d'irradiation pour que de nouveaux produits soient détectables.

Après simulation : Une seconde mesure des spectres UV a été réalisée selon le même protocole sur les échantillons après leur évolution en conditions simulées dans MOMIE. La comparaison des spectres UV obtenus avant et après simulation, permet d'obtenir des informations sur l'évolution chimique des échantillons, en complément des analyses (IRTF et MS) menées *in situ*.

3.4.5. Analyses in situ pendant la simulation

Au cours des simulations dans le dispositif MOMIE, l'évolution chimique de l'échantillon est suivie principalement par spectrométrie infrarouge, pour la phase solide, et également par spectrométrie de masse, pour la phase gazeuse.

3.4.5.1. *Analyse de la phase solide par transmission infrarouge*

Les liaisons entre atomes peuvent être comparées à des oscillateurs ayant chacun une fréquence propre et capables d'absorber tout rayonnement correspondant à cette fréquence. Le rayonnement électromagnétique est absorbé par les liaisons chimiques entre atomes dans le domaine de l'infrarouge (entre 1 et 1000 μm). Le spectre infrarouge d'un échantillon permet donc, connaissant les longueurs d'onde qui sont absorbées, **d'identifier la nature des liaisons chimiques** qu'il contient. Si les conditions le permettent (pas de saturation), un spectre infrarouge peut également **fournir des informations quantitatives** en vertu de la loi de Beer-Lambert.

Pour un échantillon constitué d'un dépôt solide traversé par un faisceau infrarouge de longueur d'onde λ , la variation dI de l'intensité du faisceau infrarouge I_x traversant une épaisseur dx (m) du dépôt de constante d'absorption k_λ (m^{-1}) s'écrit :

$$dI = -k_\lambda \cdot I_x \cdot dx$$

Soit I_0 l'intensité du faisceau incident et I l'intensité du faisceau transmis à la longueur d'onde λ par le dépôt d'épaisseur totale e , on a alors :

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I_x} = - \int_0^e k_\lambda \cdot dx$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -k_\lambda \cdot e$$

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\lambda e}$$

En pratique, pour s'affranchir de la transmission des optiques dans le dispositif MOMIE (les deux hublots en MgF_2 du réacteur et la fenêtre en MgF_2 de l'échantillon), I est le spectre de l'échantillon et I_0 est le spectre de référence, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (atmosphère, température, pression, résolution et nombre de scans) mais avec une fenêtre de MgF_2 vide à la place de l'échantillon. Ainsi, le rapport I/I_0 ne dépend que du dépôt étudié.

L'absorbance A à la longueur d'onde λ s'écrit donc :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = k_\lambda \cdot e$$

L'épaisseur e du dépôt est liée au nombre total de molécules N constituant le dépôt via la relation :

$$N = \frac{d \cdot V_{tot} \cdot N_A}{M}$$

$$N = \frac{d \cdot e \cdot \pi R^2 \cdot N_A}{M}$$

avec :

d : la densité de la molécule étudiée (en g cm^{-3}),

V_{tot} : le volume total du dépôt (en cm^3) que l'on considère cylindrique, soit $V_{tot} = e \cdot \pi R^2$,

M : la masse molaire de la molécule étudiée (en g mol^{-1})

N_A : le nombre d'Avogadro (en molécule mol^{-1})

L'absorbance A à une longueur d'onde λ est donc proportionnelle au nombre de molécules présentes dans le dépôt constituant l'échantillon :

$$A = \frac{k_\lambda \cdot M}{d \cdot \pi R^2 \cdot N_A} \times N$$

En considérant que l'état cristallin de la molécule ne varie pas au cours de l'irradiation (k_λ et d constants), la proportion de molécules restantes sur l'échantillon après une irradiation pendant Δt vaut donc :

$$\frac{N_{t+\Delta t}}{N_t} = \frac{A_{t+\Delta t}}{A_t}$$

Ainsi, la mesure au cours de l'irradiation de l'absorbance des bandes infrarouges caractéristiques de la molécule présente dans l'échantillon permet de déterminer sa cinétique de dégradation. En pratique, on mesurera la valeur de A au niveau du maximum d'une bande caractéristique ou bien l'aire d'une bande caractéristique entre deux valeurs de longueur d'onde.

Aux cours des expériences de simulation, les mesures des spectres infrarouges sont réalisées entre les phases d'irradiation espacées de Δt . Un miroir mobile permet d'alterner entre les phases d'irradiation UV et de mesure infrarouge (cf. Figure 3-5, page 116). Les spectres infrarouges sont acquis à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Spectrum 100, de Perkin Elmer), avec 50 scans et avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre ayant été victime d'avaries lors des tests de validation du nouveau dispositif MOMIE (Noblet, 2011), il est purgé en continue par un flux de diazote pour éviter que la source ne se dégrade trop rapidement. D'autre part, en raison de la dépendance des spectres avec la température (cf. annexe F), on s'assure que tous les spectres mesurés lors d'une même expérience sont effectués à la même température.

3.4.5.2. Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse

Au cours des expériences de simulation, le flux de gaz à 6 mbar sortant du réacteur MOMIE est analysé (de 1 à 200 u) en permanence par un spectromètre de masse quadripolaire (e-Vision2 de MKS Instruments). Le spectromètre de masse ne pouvant pas être mis en fonctionnement sous 6 mbar (pression du réacteur MOMIE), il est positionné dans une enceinte maintenue sous une pression inférieure à 1×10^{-4} mbar (pression maximale de fonctionnement) à l'aide d'un groupe de pompage. L'enceinte est connectée sur le circuit de pompage du réacteur MOMIE via une vanne micrométrique.

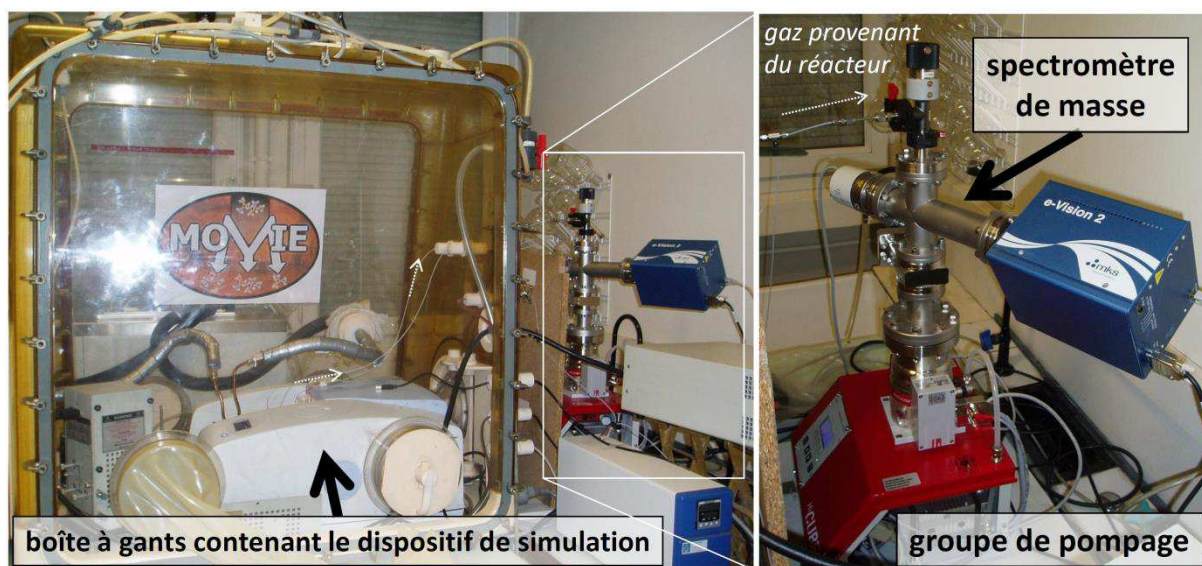


Figure 3-23 : Photographie du spectromètre de masse (à droite) couplé au dispositif de simulation MOMIE (à gauche, cf. Figure 3-6, p.118) dans sa configuration actuelle.

J'ai assemblé et couplé ce spectromètre de masse avec le réacteur MOMIE (Figure 3-23) dans le but :

- d'identifier les espèces gazeuses émises par l'évolution de l'échantillon pour aider à l'interprétation de l'évolution de la phase solide et documenter les échanges possibles avec l'atmosphère de la proche surface de Mars,
- caractériser au mieux le milieu dans lequel est réalisé la simulation (teneurs en H_2O , H_2O_2).

Etant donné la forte dilution des gaz émis par les échantillons dans les 6 mbar de l'atmosphère du réacteur, seules des informations sur l'émission des gaz majoritaires tels que CO_2 , CH_4 ou H_2O étaient attendues.

L'analyse des spectres de masses acquis lors des expériences de simulation n'a pas permis de mettre en évidence l'émission de gaz lors des irradiations UV. Les spectres de masse acquis lors des périodes d'irradiation montrent soit une augmentation, soit une diminution (cf. Figure 3-24) du total des ions détectés par le spectromètre, indiquant de faibles diminutions ou augmentations de pression (de l'ordre de 0,1 mbar) lors de ces périodes d'irradiation UV.

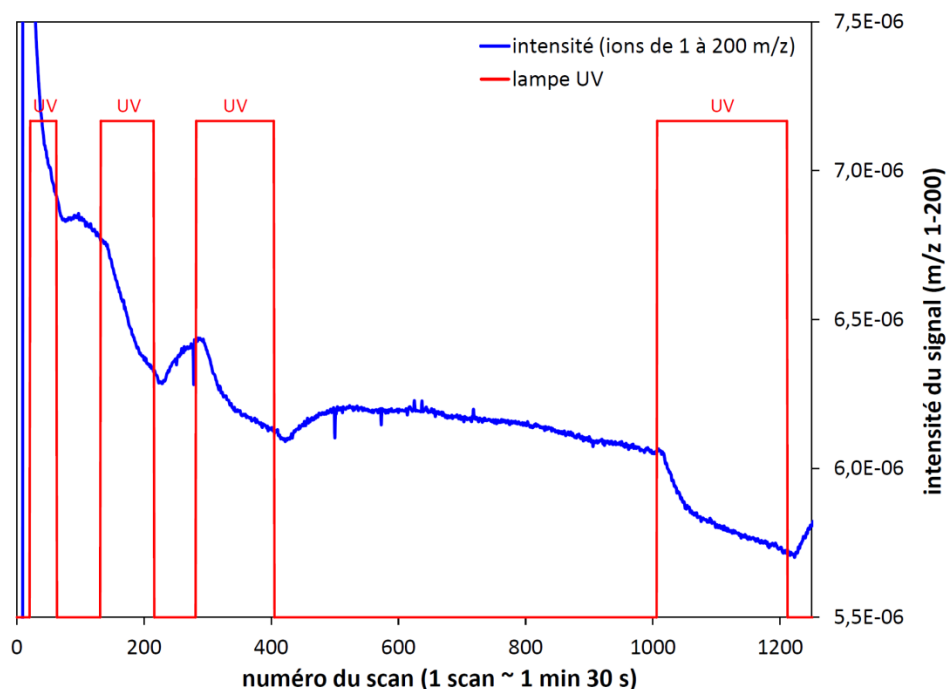


Figure 3-24 : Intensité du signal des ions (de 1 à 200 m/z) détectés par le spectromètre de masse en fonction du numéro du scan, proportionnel au temps, lors d'une expérience d'irradiation d'un dépôt de glycine. La diminution du signal observée de 0 à 1200 scans est liée à la diminution de la pression dans l'enceinte du spectromètre de masse (maintenue inférieure à 1×10^{-4} mbar) après sa mise en contact avec l'atmosphère du réacteur à 6 mbar. Lorsque la lampe UV est allumée, on observe une baisse de l'intensité du signal, indiquant une baisse de pression. Puis la pression augmente après extinction de la lampe UV.

Ces variations de pressions sont probablement causées par des modifications de la viscosité du mélange gazeux sous l'effet de l'échauffement du dispositif (réacteur, tubes de transfert) causé par le fonctionnement de la lampe UV (cf. § 3.3.5.5).

Afin de limiter ces effets liés au transport du gaz, et afin d'obtenir un signal renseignant la composition atmosphérique du réacteur lors des phases d'irradiation, il serait nécessaire de limiter au maximum la distance entre le spectromètre de masse et l'échantillon. Cela permettrait aussi de limiter l'influence d'autres facteurs, notamment l'augmentation du bruit généré par la contamination de l'air diffusant dans le système de pompage, et la dilution des gaz émis. Une solution alternative pourrait être l'installation d'un dispositif de piégeage sur le circuit de sortie de gaz du réacteur, afin de concentrer les gaz émis lors des irradiations avant de les injecter dans le spectromètre de masse.

3.4.6. Analyse de la phase solide par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Lorsque le spectre infrarouge d'un échantillon après simulation montre la présence de nouvelles absorptions pouvant correspondre à la production d'une nouvelle molécule, une analyse du résidu *ex-situ* par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) a été réalisée. L'objectif de cette analyse est de préciser la nature du produit (masse ? groupes fonctionnels ?), voire de l'identifier formellement (via l'injection de composés standards).

Le protocole expérimental suivi pour cette analyse a été le suivant :

- Le résidu présent sur la fenêtre en MgF_2 à la fin d'une expérience de simulation a été dissout dans un solvant adapté (eau ultra-pure ou acétone à 99,9%) et/ou décollé de la fenêtre par frottement à l'aide d'un coton imbibé de solvant, ce dernier est rincé par quelques gouttes de solvant à l'aide de la pipette pasteur.
- Le liquide obtenu suite à ces opérations de lavage est récupéré dans une coupelle préalablement lavée, puis transféré dans un pilulier. Dans le cas d'un échantillon contenant des grains minéraux, la solution de lavage est filtrée (laine de verre dans une pipette pasteur) avant d'être transférée dans le pilulier.
- Le pilulier contenant la solution de lavage (solvant + dépôt résiduel dissous) est mis à évaporer dans un bain de sable à 80°C et sous flux de diazote. Après évaporation complète du solvant on obtient un dépôt sec au fond du pilulier.
- Pour permettre l'analyse des composés réfractaires présents dans ce dépôt en CPG-SM, on effectue une étape de fonctionnalisation avant son injection dans le chromatographe (Figure 3-25). La fonctionnalisation (ici la substitution des hydrogènes labiles par des groupements silylés) augmente la volatilité des composés en limitant les interactions moléculaires possibles par liaisons hydrogène

et permet ainsi leur passage en phase gazeuse. L'étape de fonctionnalisation a été réalisée en ajoutant 30 μL d'agent de silylation N-méthyl-N-(tert-butyldiméthylsilyl) trifluoroacétamide (MTBSTFA) et en maintenant l'échantillon à 75°C pendant 30 minutes (Buch *et al.*, 2006).

- Après cette étape de fonctionnalisation, 1 μL de la solution est injecté dans le CPG-SM à l'aide d'une seringue de 10 μL . Les programmes de température utilisés sont précisés en annexe H.

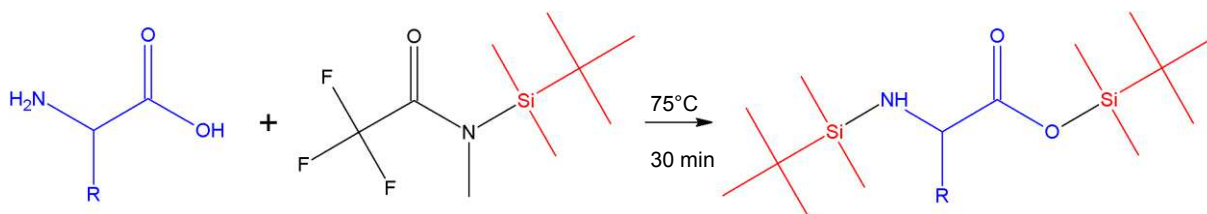


Figure 3-25 : Réaction d'un acide aminé avec le MTBSTFA dans le DMF, et formation d'un dérivé tert-butyldiméthylsilylé (TBDMS) volatil. Les résidus de la réaction ne sont pas précisés.

La technique de détection par CPG-SM étant très sensible, les diverses sources de contamination possible (verrerie, coton, MTBSTFA, etc.) ont été prises en compte en réalisant le protocole ci-dessus sur une fenêtre de MgF_2 vide ou contenant seulement le minéral. La comparaison de ces chromatogrammes de référence avec ceux obtenus pour les échantillons permet ainsi d'identifier les éventuels produits d'évolution des molécules organiques étudiées. Ces chromatogrammes sont présentés en annexe H.

Notons que cette technique de fonctionnalisation chimique est similaire à l'une de celles embarquées sur l'instrument Sample Analysis at Mars (SAM) du robot Curiosity (mission Mars Science Laboratory, MSL) qui analyse depuis 2012 la surface de Mars dans le cratère Gale (Mahaffy *et al.*, 2012).

Chapitre 4

Evolution de molécules organiques soumises au rayonnement UV et aux processus d'oxydation simulés de la surface de Mars

Quelle est l'évolution des molécules organiques, soumises au rayonnement UV et à la chimie oxydante de la surface de Mars, lorsqu'elles sont placées dans un environnement minéral, et à des conditions de température et de pression martiennes ? Quels sont les cinétiques et produits d'évolution de ces molécules ? Ce chapitre présente les résultats des expériences de simulation réalisées afin de tenter de répondre à ces questions.

La première partie présente les résultats obtenus suite à l'exposition des molécules organiques sélectionnées (glycine, urée, anhydride mellitique, chrysène et adénine) au rayonnement UV simulé de la surface de Mars. La seconde partie présente les résultats obtenus lors du même type d'expériences, réalisées cette fois en mettant les molécules organiques (glycine, urée, adénine) en interaction avec l'argile nontronite. Les implications de ces résultats pour le réservoir de matière organique potentiellement présent à la surface de Mars sont discutées.

CHAPITRE 4 : EVOLUTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES SOUMISES AU RAYONNEMENT UV ET AUX PROCESSUS D'OXYDATION SIMULÉS DE LA SURFACE DE MARS.....155

4.1. Evolution de molécules organiques pures soumises au rayonnement UV seul en conditions de température et de pression martiennes..... 155

4.1.1. Glycine	155
4.1.1.1. Caractérisation des échantillons de glycine pure	155
4.1.1.2. Evolution de la glycine en conditions simulées de la surface de Mars .	157
4.1.1.3. Discussion des résultats de l'exposition directe de la glycine au rayonnement UV.....	165
4.1.2. Urée	167
4.1.2.1. Caractérisation des échantillons d'urée pure	167
4.1.2.2. Evolution de l'urée en conditions simulées de la surface de Mars	168
4.1.2.3. Discussion des résultats de l'exposition directe de l'urée au rayonnement UV.....	175
4.1.3. Trianhydride d'acide mellitique.....	177
4.1.3.1. Caractérisation des échantillons de trianhydride d'acide mellitique pur	177
4.1.3.2. Evolution du trianhydride d'acide mellitique en conditions simulées de la surface de Mars	179
4.1.3.3. Discussion des résultats de l'exposition directe du trianhydride d'acide mellitique au rayonnement UV et conclusions pour l'évolution de l'acide mellitique	182
4.1.4. Chrysène.....	185
4.1.4.1. Caractérisation des échantillons de chrysène pur	185
4.1.4.2. Evolution du chrysène en conditions simulées de la surface de Mars ..	186
4.1.4.3. Discussion des résultats de l'exposition directe du chrysène au rayonnement UV.....	190

4.1.5. Adénine	190
4.1.5.1. Caractérisation des échantillons d'adénine pure.....	190
4.1.5.2. Evolution de l'adénine en conditions simulées de la surface de Mars..	192
4.1.5.3. Discussion des résultats de l'exposition directe de l'adénine au rayonnement UV.....	199
4.1.6. Bilan : implications pour les molécules directement exposées au rayonnement UV atteignant la surface de Mars.....	203
4.1.6.1. Cinétique d'évolution et rendements de photodissociation.....	203
4.1.6.2. Photoproduits et évolution des structures moléculaires	210
4.2. Evolution de molécules organiques en présence de nontronite en conditions de rayonnement UV, de température et de pression martiennes.....	214
4.2.1. Caractérisation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite	214
4.2.1.1. Description des échantillons et processus attendus	214
4.2.1.2. Spectres infrarouges des échantillons	217
4.2.2. Glycine	217
4.2.3. Urée	221
4.2.4. Adénine	224
4.2.5. Bilan : impact de la nontronite sur les processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars	228
4.2.5.1. Cinétique d'évolution et rendements de photodissociation.....	228
4.2.5.2. Photoproduits et évolution des structures moléculaires	230

Chapitre 4 : Evolution de molécules organiques soumises au rayonnement UV et aux processus d'oxydation simulés de la surface de Mars.

4.1. Evolution de molécules organiques pures soumises au rayonnement UV seul en conditions de température et de pression martiennes

4.1.1. Glycine

4.1.1.1. *Caractérisation des échantillons de glycine pure*

Les dépôts de glycine pure obtenus après leur préparation par sublimation/recondensation (cf. § 3.4.2.1) apparaissent transparents et irisés à l'œil nu (cf. Figure 3-4, page 113).

La Figure 4-1 montre les spectres infrarouges de ces dépôts de glycine. L'attribution des bandes infrarouges observées entre 4000 et 1200 cm^{-1} est présentée dans le Tableau 4-1 (en raison de la coupure des fenêtres en MgF_2 à 1200 cm^{-1} , on ne peut pas avoir accès aux bandes infrarouges aux nombres d'onde inférieurs). On observe un large domaine d'absorption entre 3400 et 2200 cm^{-1} , principalement dû aux vibrations d'élongation du groupement NH_3^+ , et quatre bandes bien définies de 1700 à 1200 cm^{-1} dues aux vibrations des groupements COO^- , NH_3^+ et CH_2 . Les attributions spectrales effectuées Tableau 4-1 nous permettent de conclure que la glycine est majoritairement déposée sous forme zwitterionique ($^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$) (cf. spectre rouge Figure 4-1). Néanmoins, malgré un protocole de préparation identique, certains dépôts (cf. spectre en pointillés Figure 4-1) présentent des absorptions de faible intensité vers 1690 et 3457 cm^{-1} , qui pourraient correspondre aux vibrations des liaisons carbonyle et hydroxyl (COOH) de molécules de glycinium ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$). Lors des expériences de simulation, ces absorptions de faible intensité s'estompent dès les premières minutes d'irradiation, et nous avons donc considéré que la présence de traces d'ions glyciniums n'avait pas d'influence sur les résultats qualitatifs et quantitatifs des simulations.

Par ailleurs, la glycine en phase solide peut adopter plusieurs formes cristallines : α , β et γ . La comparaison des spectres de nos échantillons avec ceux obtenus par (Chernobai *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008; Stievano *et al.*, 2010) indique que nos

échantillons de glycine sont majoritairement constitués de glycine β (bande intense à 3183 cm^{-1}) et de traces de glycine γ (bande faible à 1663 cm^{-1}).

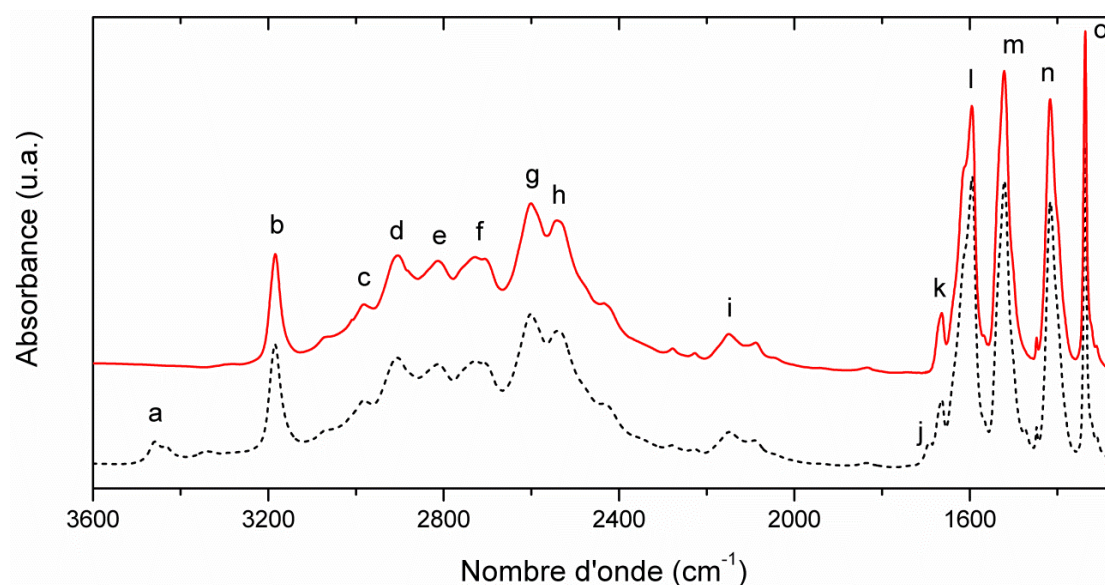


Figure 4-1 : Spectres infrarouges de deux dépôts de glycine (295 ± 19 nm) obtenus après le même protocole de préparation via sublimation/recondensation (cf. § 3.4.2.1) sur une fenêtre en MgF_2 . Les spectres infrarouges sont globalement reproductibles, sauf pour deux faibles absorptions à 1690 et 3457 cm^{-1} (notées “a” et “j”, et attribuées aux carbonyle et hydroxyl du groupement acide carboxylique d’ions glyciniums). Les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure visualisation. Les labels renvoient à l’attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-1.

Label	Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution ^c
	Ce travail (-55°C, 6mbar)	Référence	
a	3457	3437 ^b	νOH ?
b	3183	3186 ^a	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
c	2980	2977 ^b	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
d	2905	2899 ^b	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
e	2812	2826 ^a	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+ + \omega\text{CH}_2$
f	2730	2733 ^b	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+ + \rho\text{NH}_3$
g	2605	2622 ^b	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+ + \nu\text{CN}$
h	2538	2532 ^b	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+ + \rho\text{CH}_2$
i	2150	2135 ^a	$\tau\text{NH}_3^+ + \delta_{\text{as}}\text{NH}_3$
j	1690	1745 ^b	νCOOH ?
k	1663	1664 ^{a,c,d}	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
l	1593	1593 ^a	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$
m	1520	1524 ^a	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
n	1415	1413-1421 ^a	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$
o	1336	1334-1340 ^a	ωCH_2

Tableau 4-1 : Attribution spectrales des bandes infrarouges présentes sur les spectres des échantillons de glycine pure. Les nombres d’onde de référence sont issus de : ^a Uvdal *et al.* (1990) ; ^b Rosado *et al.* (1998); ^c Stievano *et al.* (2010) ; ^d Chernobai *et al.* (2007). ^e chacun des symboles correspond aux vibrations :

ν , d’élongation (stretching);
 δ , de déformation (bending);
 ω , d’agitation (wagging);
 ρ , de balancement (rocking);
 τ , de torsion (twisting);
s, symétrique;
as, asymétrique.

La quantité de glycine constituant les dépôts a été évaluée par interférométrie dans le réacteur de sublimation et via la méthode d'étalonnage infrarouge décrite au chapitre 3, paragraphe 3.4.3 et en annexes D et G.3. L'épaisseur des échantillons et le nombre de molécules correspondant sont présentés au Tableau 4-2.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Densité (g cm ⁻³)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Nombre de molécules
Glycine	070912	295±19	1,607*	75,07	4,67±0,30 × 10 ¹⁷
	281211				
	230712				
	230212	322±80			5,09±1,27 × 10 ¹⁷
	290812				
	030912				

Tableau 4-2 : Epaisseur et nombre de molécules des échantillons de glycine étudiés. Voir paragraphe 3.4.3 et annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur, et annexe G.3 pour le calcul du nombre de molécules. *La densité de la glycine solide provient de Houck (1930).

Le spectre ultraviolet par transmission entre 190 et 350 nm (pointillés rouges, Figure 4-4) d'un dépôt de 295±19 nm d'épaisseur indique que la glycine possède un maximum d'absorption vers 190 nm et que les dépôts préparés ont une transmittance moyenne de 87% entre 190 et 350 nm. On peut donc raisonnablement faire l'hypothèse qu'un dépôt de glycine de 295±19 nm est optiquement mince à ces longueurs d'onde (cf. annexe G).

4.1.1.2. Evolution de la glycine en conditions simulées de la surface de Mars

Evolution qualitative

L'évolution de la phase solide de l'échantillon de glycine, en conditions simulées de la surface de Mars, est présentée Figure 4-2. Les spectres infrarouges enregistrés au cours de l'expérience de simulation montrent la diminution de l'intensité des bandes infrarouges de la glycine suite à sa photodécomposition. Mais on observe également l'émergence de nouvelles absorptions (flèches rouges sur la Figure 4-2) :

- Une absorption large centrée vers 3250 cm^{-1} et qui s'étend de 3600 à 3000 cm^{-1} ,
- Une seconde absorption mieux résolue vers $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$,
- On note également un élargissement des bandes d'absorption de la glycine entre le spectre acquis avant irradiation (à 0 min) (bandes fines, bien résolues) et celui acquis après 780 min d'irradiation (bandes élargies, qui se chevauchent).

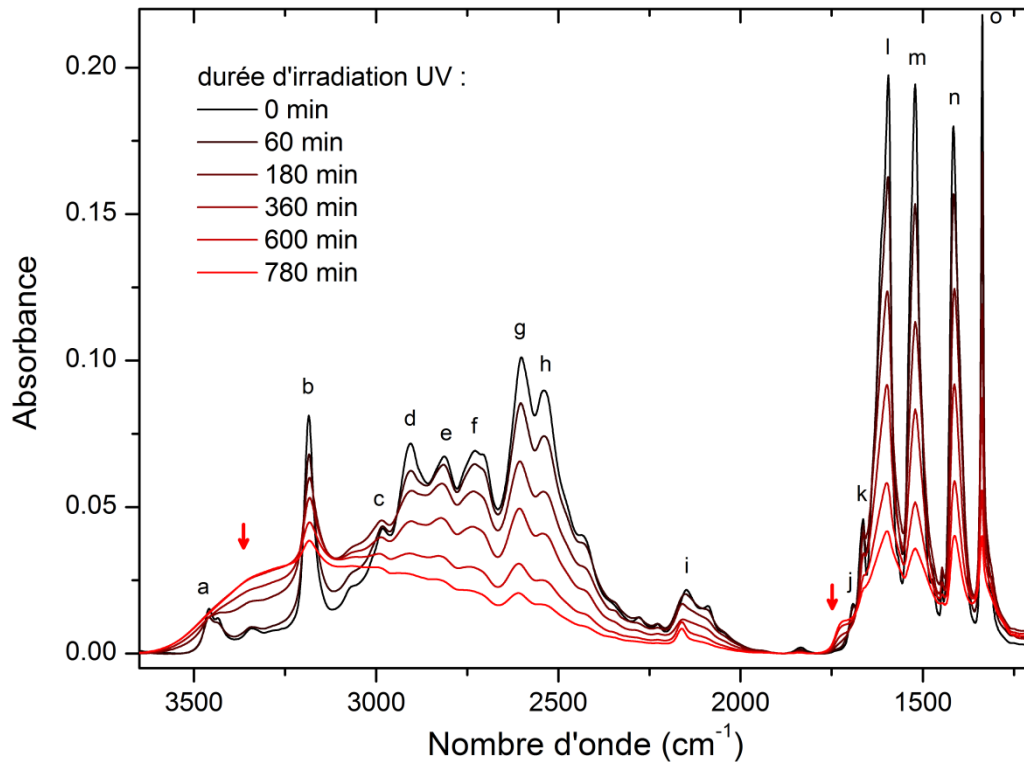


Figure 4-2 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon de glycine pure (n°281211) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température ($218 \pm 2\text{ K}$) et de pression ($6 \pm 1\text{ mbar}$) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est précisée en légende. Les flèches rouges indiquent l'émergence de nouvelles absorptions correspondant probablement à la production de glace d'eau (vibration O-H vers $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) suite à la formation de liaisons peptidiques (vibration de la liaison amide vers $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$) au sein de l'échantillon. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-1.

Ces nouvelles absorptions pourraient être dues à la formation d'un photoproduit de la glycine en phase solide, et/ou à un changement d'état de cristallisation de la glycine. Les photoproduits potentiels, qui absorbent à ces longueurs d'onde et dont la formation, par photochimie de la glycine, est probable seraient :

- la glace d'eau (H_2O),
- l'acide méthanoïque (ou acide formique) (HCOOH),
- l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{-COOH}$),

- l'acide glycolique ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) détecté par (Oro et Holzer, 1979) lors d'une expérience de photolyse de glycine,
- ou des polypeptides de glycine (glycylglycine $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ par exemple, ou cyclo-glycylglycine).

Afin de vérifier l'hypothèse de la formation de glace d'eau, un spectre infrarouge de la glace d'eau pure a été obtenue dans le réacteur MOMIE via l'injection de vapeur d'eau sur la fenêtre échantillon refroidie à -55°C . La Figure 4-3 présente le spectre obtenu qui est comparé aux absorptions apparaissant suite à l'irradiation de la glycine. On constate que la glace d'eau cristalline produite possède un maximum d'absorption vers 3240 cm^{-1} correspondant à l'absorption qui apparaît sur l'échantillon de glycine. En revanche, l'absorption à $1720\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ n'est pas due à la glace d'eau.

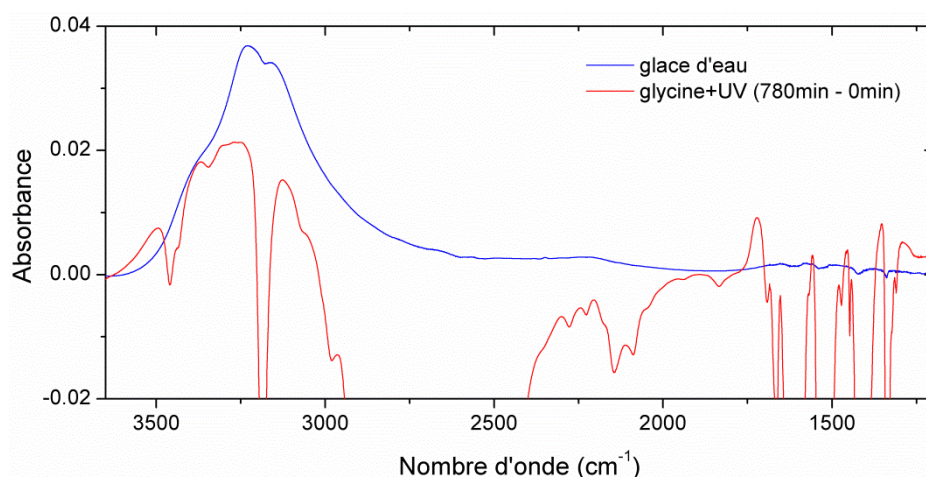


Figure 4-3 : Comparaison d'un spectre de glace d'eau cristalline produite dans le réacteur MOMIE (en bleu) et des nouvelles absorptions apparaissant sur l'échantillon de glycine après irradiation (spectre rouge). Le spectre rouge est le résultat de la soustraction des spectres acquis après 780 min et 0 min d'irradiation. L'absorption large centrée à 3250 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration O-H de la glace d'eau, mais pas l'absorption à $1720\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$.

La probabilité de présence des autres photoproduits potentiels listés ci-dessus a été discutée à l'aide des données spectrales présentes dans la littérature. Ainsi, l'acide méthanoïque ou l'acide acétique possèdent leur maxima d'absorption respectivement à 1700 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), mais ils donneraient également de fortes absorptions respectivement à 1200 et 1300 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) qui n'apparaissent pas clairement dans nos données. L'acide méthanoïque ou l'acide acétique ne correspondraient pas non plus à l'absorption obtenue à 3250 cm^{-1} , en effet ils donneraient plutôt une absorption large vers 3100 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} (νOH et νCH) respectivement (cf. Cyriac et Pradeep (2005) et Gadermann *et al.* (2007) pour l'acide méthanoïque, et Gao et Leung (2005) pour l'acide acétique). De même, la signature spectrale de l'acide glycolique (Munoz Caro et Schutte,

2003) donnerait un maximum d'absorption à 1700 cm^{-1} qui pourrait correspondre à l'absorption observée à $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, mais aussi une absorption large centrée à 3100 cm^{-1} et plusieurs maxima à 1600 , 1400 et 1200 cm^{-1} qui ne correspondent pas à nos données (Figure 4-2).

Enfin, l'absorption observée vers $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ pourrait également correspondre à la vibration du carbonyl C=O d'un amide. Cette dernière hypothèse apparaît comme la plus probable, en particulier si l'on considère la formation de liaisons peptidiques entre molécules de glycine (Fischer *et al.*, 2005). En effet, le mécanisme de formation d'une liaison peptidique passe par l'addition nucléophile d'un groupement amine d'une molécule sur le groupement carboxylique d'une autre molécule, suivie par l'élimination d'une molécule d'eau. Ce scénario expliquerait donc l'absorption vers $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la liaison O-H des molécules d'eau, ainsi que l'absorption vers $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'amide de la liaison peptidique. Enfin, notons que le spectre ultraviolet du résidu (Figure 4-4) possède un maximum vers $190\text{-}210\text{ nm}$ qui se trouve être le maximum d'absorption de la liaison peptidique dans l'UV-Visible (Tsai, 2006).

Afin de confirmer la formation d'un photoproduit solide et de l'identifier, le résidu obtenu à la fin des expériences de simulation a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM, cf. § 3.4.6). Les chromatogrammes obtenus, présentés en annexe H, n'ont pas permis de mettre en évidence un nouveau composé par comparaison aux chromatogrammes acquis sur des échantillons de glycine pure de référence. Le plus simple des polypeptides, la glycyglycine (glygly), a été ciblé spécifiquement lors de cette recherche mais il n'a pas été détecté. La concentration de ce composé dans le résidu est donc faible ou nulle. Aussi, il est possible que la signature de la liaison peptidique en infrarouge soit due à des polypeptides cycliques, comme la dioxopipérazine (DKP) cycloglycyglycine ou à des cycles plus grands, qui n'auraient pas été détectables via le protocole analytique utilisé.

Outre l'émergence de nouvelles bandes d'absorption, les spectres infrarouges montrent un élargissement des bandes à l'issue de la simulation (Figure 4-2). C'est également le cas pour le spectre ultraviolet par transmission du résidu (Figure 4-4), pour lequel le maximum d'absorption à 190 nm s'est significativement élargi. Enfin, l'observation de l'échantillon après irradiation (ou résidu) à la loupe binoculaire, Figure 4-5, révèle la présence de motifs complexes à sa surface alors que le même dépôt avant irradiation était totalement homogène, sans motif apparent (cf. Figure 3-4, page 113). La plus grande diversité des environnements (et donc des interactions) des molécules de glycine dans le résidu serait donc en partie responsable des élargissements de bandes observés dans le domaine infrarouge et l'UV.

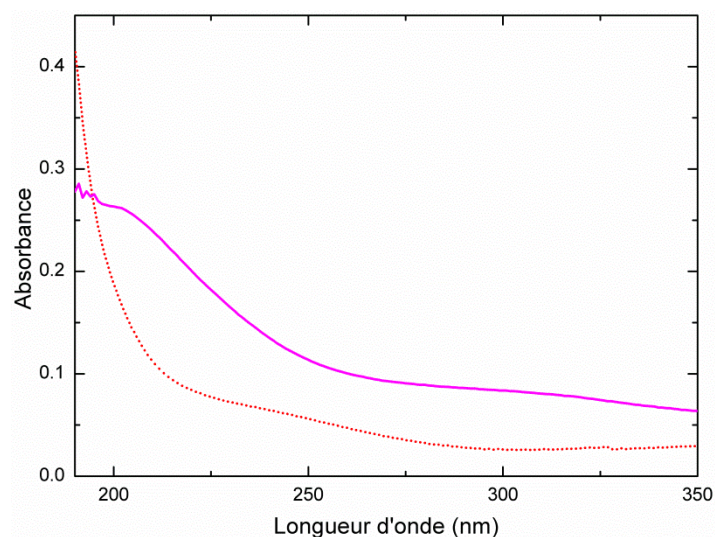


Figure 4-4 : Spectre ultraviolet en absorbance d'un dépôt de glycine (n°230212) avant (pointillés rouge) et après (en violet) irradiation UV.

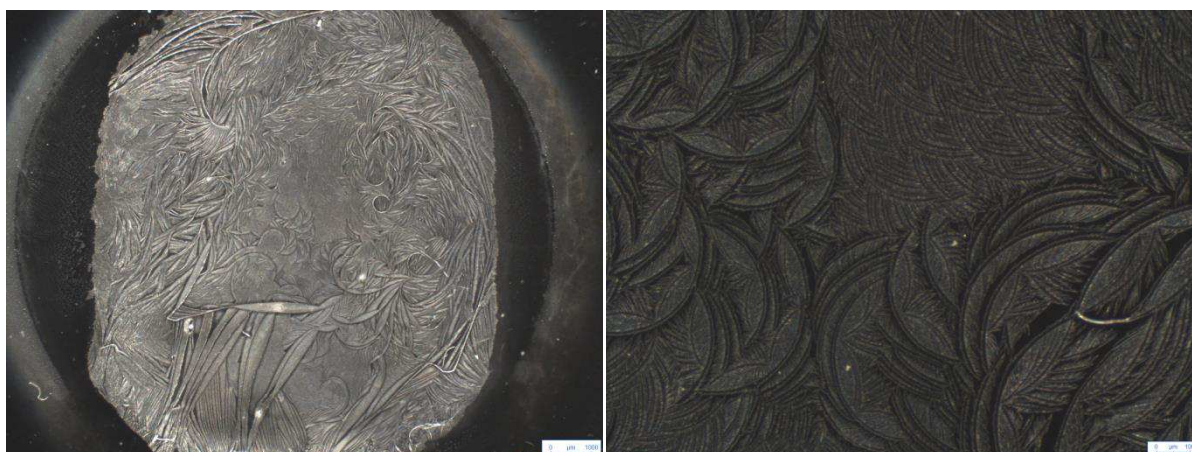


Figure 4-5 : Photographie à la loupe binoculaire du résidu d'un échantillon de glycine (n°230212) obtenu après simulation (60% de glycine résiduelle). Echelle : largeur de la photo de droite 14 mm, largeur de la photo de gauche 1,7 mm. Le même dépôt avant irradiation et invisible à la loupe binoculaire et n'est visualisable que sous un certain angle via des irisations, cf. Figure 3-4, page 113.

L'ensemble de ces observations atteste d'une modification de l'état de cristallisation de la glycine. Ce changement d'état de cristallisation a pu être initié par l'interaction de la glycine avec les photons UV et/ou par la formation de liaisons peptidiques qui a libéré des molécules d'eau dans la structure cristalline. À ce propos, Liu *et al.* (2008) indiquent que la glycine β se transforme en glycine α en présence de molécules d'eau.

Au final, j'ai interprété l'évolution du dépôt solide de glycine au cours de la simulation par la formation possible, mais non confirmée, de liaisons peptidiques entre

molécules de glycine ($-\text{NHC}(\text{O})-$) qui s'accompagne de la production d'eau et d'une modification de l'état de cristallisation de la glycine (probablement β -glycine + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha$ -glycine).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les spectres UV acquis après simulation (Figure 4-4) montrent une augmentation de l'absorbance d'un facteur 4 en moyenne entre 200 et 350 nm, alors qu'on devait plutôt s'attendre à une diminution de l'absorbance étant donné qu'il ne reste plus que $20 \pm 2\%$ la quantité de glycine initiale sur l'échantillon (cf. Figure 4-6). Cela pourrait être dû à une extinction accrue du faisceau UV par le nouvel état de cristallisation de la glycine (glycine α par rapport à la glycine β pure initiale ?). Les motifs complexes vus Figure 4-5 engendreraient davantage de diffusion des photons qu'un dépôt homogène, d'où l'augmentation de l'absorbance UV observée malgré une quantité plus faible de molécules sur l'échantillon

Evolution quantitative

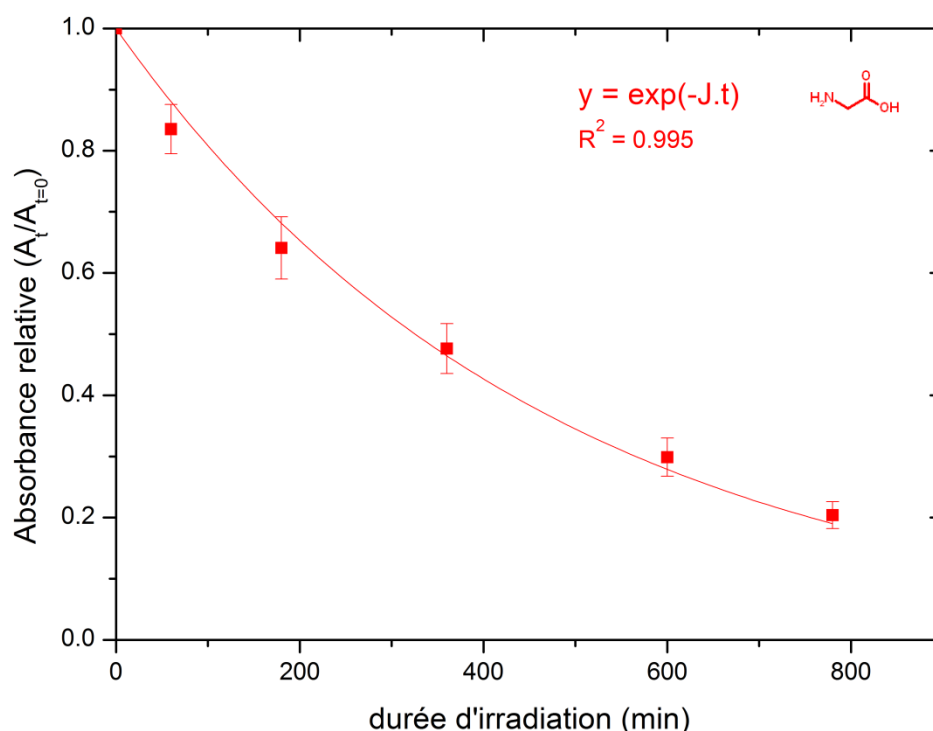


Figure 4-6 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative (cf. § 3.4.5.1) d'un échantillon de glycine (n°281211) en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. La cinétique d'évolution de la glycine suit une loi d'ordre 1 (coefficient de corrélation $R^2 = 0,995$).

La quantité relative de glycine restante après chaque phase d'irradiation (Figure 4-6) a été déterminée à l'aide des spectres infrarouges (Figure 4-2). Afin de minimiser le biais dû à la déformation des spectres infrarouge (élargissement des bandes, évoquée ci-dessus), j'ai choisi de suivre l'absorbance de trois bandes d'absorption les moins impactées par l'apparition des nouvelles absorptions et correspondant aux vibrations de groupements différents de la glycine. Les maxima d'absorption de ces trois bandes (voir Figure 4-2 et Tableau 4-1) sont à 2605 cm^{-1} (label g, $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+ + \nu\text{CN}$), 1520 cm^{-1} (label m, $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$) et 1415 cm^{-1} (label n, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$). L'absorbance relative moyenne déduite du traitement de ces trois bandes est présentée Figure 4-6. Cette absorbance relative, ou rapport d'absorbance ($A_t/A_{t=0}$), représente l'évolution de l'abondance relative, ou rapport d'abondance ($N_t/N_{t=0}$), de la glycine par rapport à sa quantité initiale (cf. § 3.4.5.1). Les points expérimentaux correspondent à une loi cinétique d'ordre 1 avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,995$. D'autre part, l'ordre de la cinétique est confirmé par le fait que le temps caractéristique⁸ de la loi exponentielle décroissante, atteint à 37 %, est largement dépassé puisque le taux de glycine restante sur l'échantillon n'est plus que de $20 \pm 2\%$ à la fin de la simulation.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Constante de photolyse J (s^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (h)	Intervalle d'incertitude \pm (%)
Glycine	070912	295 \pm 19	$1,4 \times 10^{-6}$	310	75
	281211		$1,7 \times 10^{-6}$	310	79
	230712		$2,0 \times 10^{-6}$	330	84
	230212		$1,8 \times 10^{-6}$	300	80
	290812	322 \pm 80	$1,6 \times 10^{-6}$	330	80
	030912	499 \pm 80	$9,1 \times 10^{-7}$	550	78

Tableau 4-3 : Constantes de photolyse J et temps de demi-vie $t_{1/2}$ de plusieurs échantillons de glycine pure exposés au flux UV maximal de la surface de Mars (cf. § 3.3.5.3 et Patel *et al.* (2002)). L'intervalle d'incertitude à appliquer aux valeurs de J et de $t_{1/2}$ est lié à l'incertitude sur le flux UV reçu par les échantillons au cours des simulations (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur.

⁸ Le temps caractéristique τ est défini tel que $A_t/A_{t=0} = \exp(-t/\tau)$. Ainsi, pour $t = \tau$: $A_{t=\tau}/A_{t=0} = \exp(-1) = 37\%$

L'ordre 1 de la cinétique d'évolution de la glycine est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le dépôt peut être considéré comme optiquement fin (cf. page 157 et annexe G). L'équation de la fonction exponentielle décroissante Figure 4-6 permet donc de déterminer la constante de photolyse (J) et le temps de demi-vie ($t_{1/2} = \ln(2)/J$) de la glycine soumise au rayonnement ultraviolet sur Mars. Ces paramètres cinétiques déterminés après 6 expériences de simulation sont présentés Tableau 4-3.

L'incertitude la plus limitée ($\pm 75 \%$) est obtenue pour l'expérience n°070912. On en déduit donc pour la glycine les valeurs les plus précises, extrapolées sur Mars, de sa constante de photolyse : $J_{\text{glycine}} = 1,4 \pm 1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, et de son temps de demi-vie : $t_{1/2} = 310 \pm 230$ heures. Comme on le constate dans le Tableau 4-3 et comme nous le discuterons en détails par ailleurs (cf. paragraphe 4.1.6.1 et annexe G), ces paramètres cinétiques varient en fonction de l'épaisseur et des dépôts plus fins que 295 ± 19 nm donneraient peut-être des valeurs de $t_{1/2}$ plus faibles. Donc en raison de leur dépendance probable à l'épaisseur des échantillons, les valeurs de $t_{1/2}$ déterminées ici doivent être considérées comme des limites supérieures des valeurs moléculaires.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Nombre de photons incidents (N_{ph})		Nombre de molécules transformées (N_{mol})	Rendement ($N_{\text{mol}}/N_{\text{ph}}$) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Glycine	070912	295±19	$1,3 \pm 0,7 \times 10^{20}$	$4,3 \pm 0,5 \times 10^{19}$	$2,66 \pm 0,36 \times 10^{17}$	$4,6 \pm 3,4 \times 10^{-3}$
	281211		$2,6 \pm 1,4 \times 10^{20}$	$8,0 \pm 2,4 \times 10^{19}$	$3,72 \pm 0,34 \times 10^{17}$	$4,1 \pm 3,2 \times 10^{-3}$
	230712		$3,4 \pm 1,7 \times 10^{19}$	$1,1 \pm 0,5 \times 10^{19}$	$8,82 \pm 1,91 \times 10^{16}$	$9,0 \pm 7,6 \times 10^{-3}$
	230212		$7,8 \pm 4,2 \times 10^{19}$	$2,7 \pm 1,0 \times 10^{18}$	$1,85 \pm 0,29 \times 10^{17}$	$7,0 \pm 5,7 \times 10^{-3}$
	290812	322±80	$1,1 \pm 0,6 \times 10^{20}$	$3,8 \pm 1,4 \times 10^{19}$	$2,45 \pm 0,74 \times 10^{17}$	$7,2 \pm 6,2 \times 10^{-3}$
	030912	499±80	$2,0 \pm 1,1 \times 10^{20}$	$6,8 \pm 2,5 \times 10^{19}$	$3,83 \pm 0,75 \times 10^{17}$	$6,0 \pm 4,9 \times 10^{-3}$

Tableau 4-4 : Estimation du rendement quantique de photodissociation de la glycine entre 200 et 250 nm. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur et annexe G.3 pour le calcul du rendement.

Le rendement quantique de photodissociation de la glycine a également été calculé à partir des données expérimentales. Les valeurs obtenues pour quatre expériences différentes sont présentées au Tableau 4-4. On constate que contrairement à la constante de photolyse et au temps de demi-vie, l'épaisseur initiale de l'échantillon n'influe pas sur la valeur du rendement. Ces valeurs de rendement apparaissent donc plus proches de grandeurs moléculaires que les valeurs de $t_{1/2}$ et de J . La valeur moyenne du rendement quantique de photodissociation issue de ces mesures est de $6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$ molécule photon^{-1} (entre 200 et 250 nm).

4.1.1.3. Discussion des résultats de l'exposition directe de la glycine au rayonnement UV

Temps de demi-vie : 310 ± 230 h

Le temps de demi-vie de la glycine sous irradiation UV de la surface de Mars a déjà été déterminé par plusieurs études précédentes. Ten Kate *et al.* (2006) ont déterminé un temps de demi-vie de 36 ± 17 heures à 294 K et 7 mbar, et 250 ± 2083 heures à 210 K et 10^{-7} mbar. La valeur que j'ai déterminée pour la glycine à 218 K et 6 mbar, 310 ± 230 heures, est en accord avec celle obtenue par Ten Kate *et al.* (2006) à 210 K, et son intervalle d'incertitude est fortement réduit. Cela est certainement dû au fait que la dégradation de la glycine lors de nos simulations atteint environ 80 % (cf. Figure 4-6) alors qu'elle n'est que de 5 % pour Ten Kate *et al.* (2006). Ce taux de dégradation élevé nous permet d'obtenir un meilleur ajustement de la loi théorique avec nos valeurs expérimentales car celles-ci s'étalent sur une plus large gamme. Stalport *et al.* (2008) ont également déterminé, à l'aide d'une version précédente du dispositif MOMIE, un temps de demi-vie du même ordre de grandeur (335 heures), bien que leur dépôt n'était pas optiquement épais et que le taux de dégradation était limité à 17 % (Stalport *et al.*, 2008).

Tous ces résultats indiquent que la glycine exposée au rayonnement UV de la surface de Mars est très rapidement transformée sur une échelle de temps de quelques sols⁹. Le résultat obtenu lors de ce travail vient le confirmer.

Rendement quantique de photodissociation : $6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$ molécule photon^{-1}

Le rendement quantique de photodissociation (entre 200 et 250 nm) obtenu suite à ce travail est supérieur de trois ordres de grandeur à celui déterminé par Stoker et Bullock (1997) sur un échantillon de glycine mis en présence d'analogue de sol martien

⁹ Un « sol » est un jour martien, soit 24 heures et 39 minutes.

(palagonite¹⁰) : $1.46 \pm 1.00 \times 10^{-6}$ molécule photon⁻¹ (entre 200 et 240 nm). Le calcul de Stoker et Bullock (1997) repose sur l'hypothèse que chaque molécule de glycine photodissociée produit une molécule de méthane. En mesurant la production de méthane au cours de l'irradiation, les auteurs en ont déduit une valeur du rendement quantique de photodissociation. Cependant, la glycine peut évoluer via d'autres chemins réactionnels comme le montrent nos résultats avec sa possible polymérisation, et la détection par d'autres études d'acide glycolique (Oro et Holzer, 1979) de CO₂, HCN (Ehrenfreund *et al.*, 2001a) ou CO et NH₃ (Oro et Holzer, 1979), tous détectés suite à l'irradiation UV de glycine. Ainsi, l'hypothèse initiale de Stoker et Bullock (1997) pourrait constituer une importante source d'erreur pour le calcul du rendement quantique de photodissociation car il n'intègre pas toutes les voies potentielles d'évolution de la glycine. Or, dans le présent travail, le suivi de la quantité de glycine au cours de l'irradiation est effectué via des bandes d'absorption infrarouge spécifiques, permettant la détermination d'un rendement plus précis. La valeur de $1,46 \pm 1,00 \times 10^{-6}$ molécule photon⁻¹ serait donc une limite inférieure du rendement qui serait plus proche de $6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$ molécule photon⁻¹ (entre 200 et 250 nm).

Polymérisation de la glycine ?

Bien que l'évolution chimique de la glycine dans les conditions de la surface de Mars ait fait l'objet de plusieurs études (Noblet *et al.*, 2012; Oro et Holzer, 1979; Stalport *et al.*, 2008; Stoker et Bullock, 1997; ten Kate *et al.*, 2006), à notre connaissance, ce serait la première fois qu'une possible polymérisation de la glycine est observée dans ces conditions, c'est-à-dire activée par des photons UV (190-300 nm) à -55°C et 6 mbar. Toutefois, la formation de liaisons peptidiques a été rapportée après l'exposition de la glycine à diverses sources d'énergie : photons VUV (145, 154 nm) et UVC (254 nm) en phase solide (Gontareva *et al.*, 2009) ou en phase gazeuse (Lee *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011), microondes (Basso *et al.*, 2009), rayons X (Kaneko *et al.*, 2005), protons (Pilling *et al.*, 2012; Simakov *et al.*, 1997) et ions énergétiques (keV) (Wang *et al.*, 2007).

La faible intensité de la bande infrarouge correspondant à l'amide (Figure 4-2) par rapport à l'intensité initiale des bandes de la glycine pourrait indiquer que la polymérisation n'est pas le processus majeur dans l'évolution de la glycine. Toutefois, cette conclusion est à nuancer car les liaisons chimiques n'absorbent pas toutes le rayonnement infrarouge de la même manière : la faible émergence observée de la bande correspondant à l'amide ne signifie pas forcément qu'il y en a peu si la liaison amide

¹⁰ Notons que dans l'étude de Stoker et Bullock (1997) la présence de palagonite mélangée à la glycine augmente le rendement de photodissociation par rapport à un échantillon de glycine seule dans leur dispositif. Donc le minéral n'explique pas la différence entre nos résultats et ceux de Stoker et Bullock. La palagonite est un mélange de minéraux (notamment des argiles) obtenu par l'altération d'un basalte par l'eau.

absorbe peu. Outre l'eau, l'absence d'autres photoproduits solides à -55°C et 6 mbar indique que la glycine serait majoritairement transformée en produits gazeux, certainement via une réaction de décarboxylation avec production de CO₂, HCN (Ehrenfreund *et al.*, 2001a; Johnson *et al.*, 2012) ou de CH₄ (Schuerger *et al.*, 2011; Stoker et Bullock, 1997). Il reste maintenant à étudier la résistance des polypeptides dans les conditions de la surface de Mars. D'autres travaux seront nécessaires pour préciser ce point, mais des études menées en orbite terrestre ont déjà montré que les polypeptides sont plus résistants que leurs monomères aux photons UV (Barbier *et al.*, 1998; Boillot *et al.*, 2002).

Modification de l'état cristallin

La modification de l'état de cristallisation de la glycine lors de la simulation, probablement corrélée à la production d'eau au sein de la structure cristalline, nous a permis de constater que l'organisation spatiale de la molécule en phase condensée influe fortement sur sa section efficace d'absorption dans l'UV. Le dépôt de glycine évolue lors de l'irradiation vers une structure cristalline absorbant de manière plus efficace le rayonnement UV.

4.1.2. Urée

4.1.2.1. Caractérisation des échantillons d'urée pure

Lors de la préparation des dépôts d'urée pure dans le réacteur de sublimation (cf. chapitre 3), la molécule d'urée sublime et se recondense très rapidement en formant un dépôt blanc sur la surface de la fenêtre échantillon. Les fenêtres échantillons ont donc été exposées pendant un temps très bref afin d'obtenir des dépôts dont les spectres UV et infrarouges ne saturent pas (cf. § 3.4.2.1).

Le spectre infrarouge d'un dépôt d'urée préparé par cette technique (spectre « 0 min » Figure 4-7) correspond parfaitement aux spectres de l'urée solide renseignés dans la littérature (Tableau 4-6).

Le spectre UV du dépôt d'urée (spectre rouge, Figure 4-10) ne montre pas de bande d'absorption vers 200-300 nm. On observe simplement une hausse linéaire de l'absorbance de 300 à 200 nm et une hausse plus marquée en dessous de 200 nm, en

accord avec les spectres publiés dans la littérature (Klotz et Askounis, 1947). Les dépôts plus épais réalisés ne montrent pas non plus de bande bien définie, ce qui indiquerait que le signal mesuré est surtout dû à la diffusion dans le dépôt.

La quantité d'urée constituant les dépôts a été évaluée via la méthode d'étalonnage infrarouge décrite au chapitre 3, paragraphe 3.4.3.4 (page 142) (la mesure par interférométrie dans le réacteur de sublimation étant impossible en raison de la forte diffusion du faisceau laser par le dépôt). La droite d'étalonnage obtenue (Figure D-3, annexe D) est peu précise du fait de la variation de densité des dépôts, avec une incertitude de ± 257 nm (avec une probabilité de 95%) sur la valeur de l'épaisseur déduite du spectre infrarouge. L'épaisseur des échantillons estimés par cette méthode et le nombre de molécules correspondant sont présentés au Tableau 4-5.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Densité (g cm ⁻³)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Nombre de molécules
Urée	141211	119 \pm 257	1,33*	60,06	1,95 \pm 4,21 $\times 10^{17}$
	020712	164 \pm 257			2,68 \pm 4,21 $\times 10^{17}$

Tableau 4-5 : Epaisseur et nombre de molécules des échantillons d'urée étudiés. Voir paragraphe 3.4.3 et annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur, et annexe G.3 pour le calcul du nombre de molécules. *La densité de l'urée solide provient de Gucker Jr *et al.* (1938).

4.1.2.2. Evolution de l'urée en conditions simulées de la surface de Mars

Evolution qualitative

L'évolution de la phase solide de l'échantillon d'urée pure en conditions simulées de la surface de Mars est présentée Figure 4-7. Le spectre supérieur (en noir) est celui de l'urée avant irradiation et le spectre inférieur (en bleu clair) est le spectre de l'échantillon après 810 minutes d'irradiation UV cumulées. On observe clairement sur la Figure 4-7 la diminution de l'intensité des bandes infrarouges caractéristiques de l'urée et l'émergence de nouvelles bandes d'absorption à de nouvelles fréquences. Ces bandes sont dues à la formation d'un photoproduit solide.

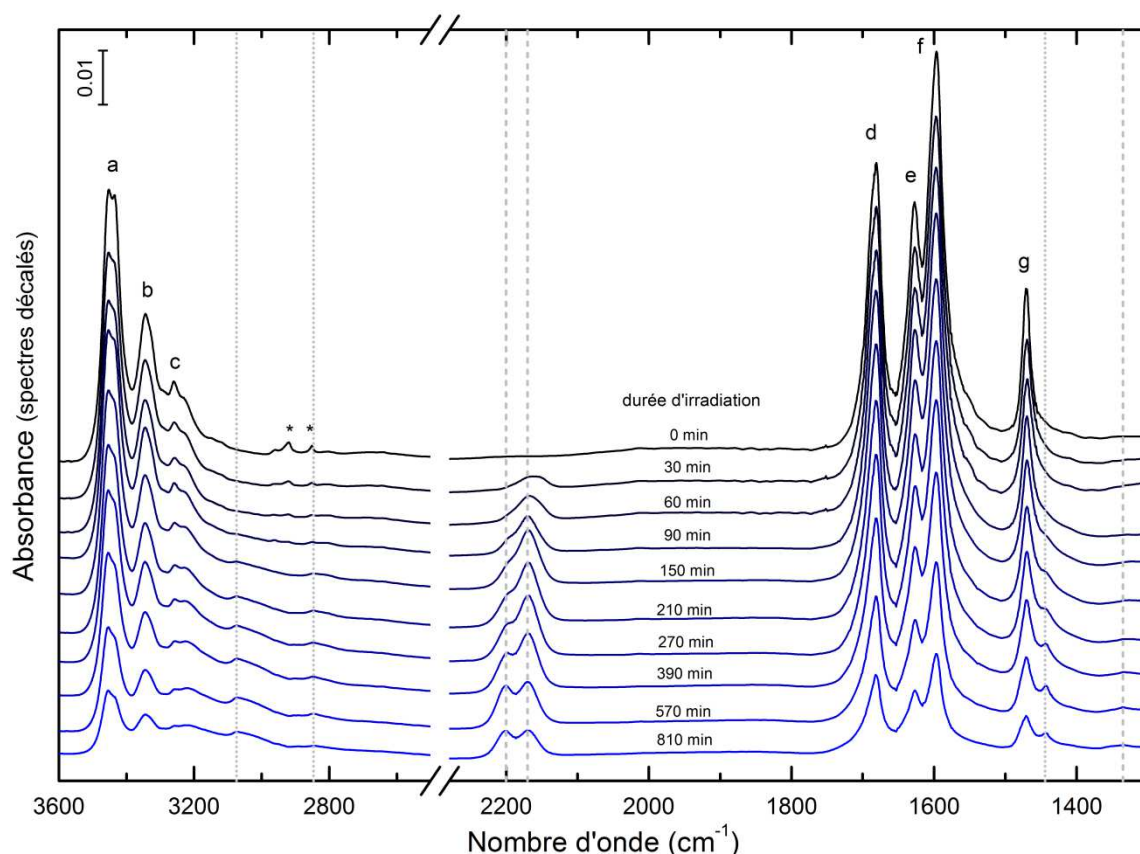


Figure 4-7 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon d'urée pure (n°141211) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température (218 ± 2 K) et de pression (6 ± 1 mbar) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est indiquée sur les spectres qui ont été décalés verticalement pour une meilleure visualisation. Les lignes verticales indiquent l'émergence de nouvelles absorptions correspondant à la production de cyanate OCN^- (lignes en tirés) et d'ammonium NH_4^+ (lignes en pointillés) au sein de l'échantillon. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-6. *signal parasite (spectromètre, cf. annexe F)

Label	Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution ^d
	Ce travail (-55°C, 6mbar)	Référence ^{a, b, c}	
a	3451 et 3435	3448 et 3435 ^a	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$
b	3344	3342 ^b -3345 ^a	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$
c	3259	3259 ^c	$\nu\text{N-H ?}$
d	1681	1681 ^b -1682 ^a	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_2$
e	1627	1625 ^a -1629 ^b	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_2$
f	1596	1540-1601 ^a	νCO
g	1470	1466 ^{a, b}	$\nu_{\text{as}}\text{CN}$

Tableau 4-6 : Attribution des bandes infrarouges présentes sur les spectres des échantillons d'urée pure. Les nombres d'onde de référence sont issus de : ^a Rousseau *et al.* (1999), ^b Kutzelnigg *et al.* (1961), ^c Spectre N°ID MICC-50719-925Y obtenu via Wiley Subscription Services, Inc. (US); ^d voir Tableau 4-1.

Des recherches bibliographiques ont permis d'identifier ce photoproduit comme étant le cyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ \text{O}-\text{C}\equiv\text{N}^-$). L'attribution des bandes infrarouges apparaissant sur les spectres Figure 4-7 avec celles du cyanate d'ammonium décrites dans la littérature est présentée au Tableau 4-7. Le cyanate d'ammonium est un produit de décomposition thermique de l'urée (Hagel *et al.*, 1971), mais l'exposition d'un échantillon d'urée aux seuls infrarouges émis par la lampe n'a montré aucune production de cyanate d'ammonium (cf. § 3.3.5.5). Le cyanate d'ammonium produit lors de cette expérience est donc le résultat d'une ionisation et fragmentation de l'urée sous l'effet du rayonnement UV.

	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Référence
NH_4^+	νNH	3169	a, e
	mode de combinaison	3066	a, e
	δNH	vers 2872	a, e
	δNH	1440	a, b
OCN^-	νCN dans $\text{OCN}^{---}?$	2200	d, f
	$\nu_{\text{as}}\text{OCN}$ dans $?^{---}\text{OCN}$	2165-2169	a, c, d, e, f
	δOCN	1323-1325	a

Tableau 4-7 : Attribution des bandes d'absorption dans le domaine infrarouge du cyanate d'ammonium $\text{NH}_4^+ \text{OCN}^-$ produit lors de l'irradiation UV de l'urée en conditions simulées de la surface de Mars. Les nombres d'onde de référence sont issus de : ^a Raunier *et al.* (2004) ; ^b Schutte et Khanna (2003); ^c Nuevo *et al.* (2012); ^d Maté *et al.* (2012); ^e Moore *et al.* (2003); ^f Corrigan et Weaver (1986).

Après l'émergence des bandes d'absorption caractéristiques du cyanate d'ammonium, on observe sur la Figure 4-7 l'apparition progressive d'une nouvelle absorption à 2200 cm^{-1} . Après 390 minutes d'irradiation, l'absorption à 2200 cm^{-1} devient plus intense tandis que celle à 2167 cm^{-1} commence à décliner. Le nouveau composé responsable de l'absorption à 2200 cm^{-1} pourrait donc être un produit d'évolution du cyanate d'ammonium, seul ou avec l'urée. Une absorption à la fréquence de 2200 cm^{-1} est souvent due à des composés contenant des groupements nitriles ($-\text{C}\equiv\text{N}$), isonitriles ($-\text{N}=\text{C}$), carbodiimides ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$) ou des nitriles conjugués ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) (Imanaka *et al.*, 2004; Quirico *et al.*, 2008). La formation de tels composés à partir du cyanate et/ou de l'urée nécessiterait l'élimination d'un atome d'oxygène via la formation d'une molécule d'eau, or aucune hausse de l'absorption n'est observée dans la région de la vibration d'élongation de la liaison O-H vers 3400 cm^{-1} , ce qui rend l'hypothèse de la formation de nitriles peu plausible. En revanche, des études expérimentales et théoriques ont montré

que la vibration d'élongation de la liaison CN du cyanate peut se traduire par une absorption à 2200 cm^{-1} , en plus de celle à $2165\text{-}2169\text{ cm}^{-1}$, en fonction de ses interactions avec l'environnement (liaison hydrogène, site d'adsorption) (Corrigan et Weaver, 1986; Maté *et al.*, 2012). J'interprète donc cette augmentation de l'absorption à 2200 cm^{-1} non pas comme la formation d'un nouveau produit, mais comme un effet du changement des interactions et de la géométrie autour des cyanates au cours de l'irradiation.

Evolution quantitative

➤ Mise en évidence d'un équilibre urée \rightleftharpoons cyanate

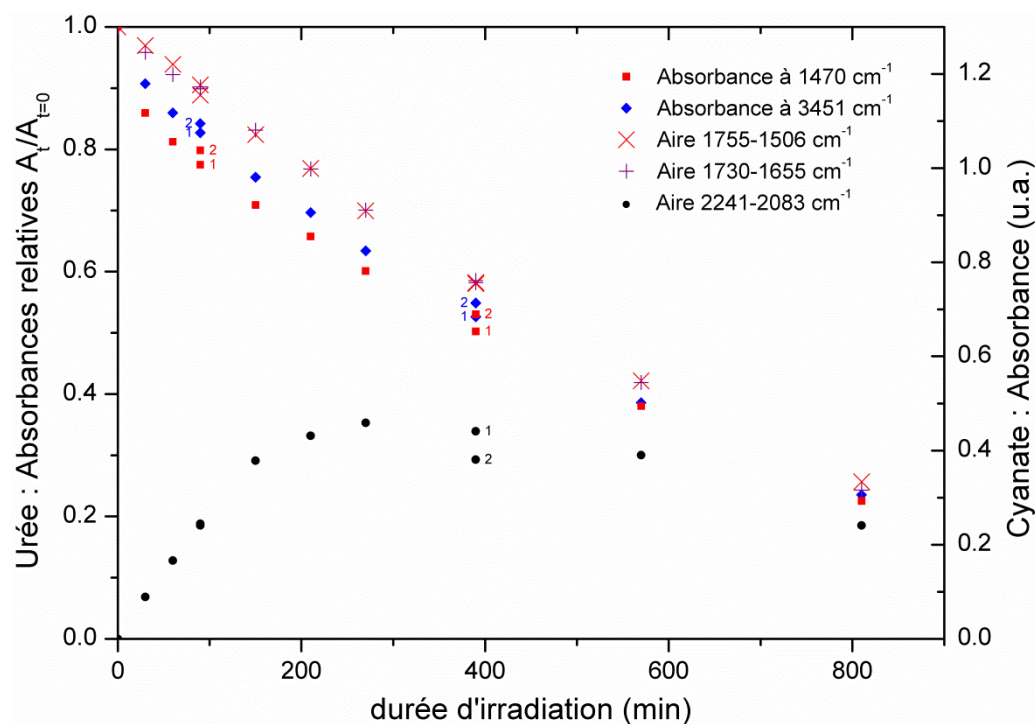


Figure 4-8 : Absorbances relatives de plusieurs bandes ou domaines infrarouges de l'urée durant son évolution dans le dispositif de simulation MOMIE (axe de gauche), et absorbance de l'aire de la bande de l'ion cyanate entre $2241\text{ et }2083\text{ cm}^{-1}$ (cf. Figure 4-7) (axe de droite). Aux temps d'irradiation de 90 et 390 minutes, le label « 1 » indique les données acquises avant la nuit et le label « 2 » celles acquises le lendemain avant le début d'une nouvelle phase d'irradiation. La Figure 4-9 montre les spectres correspondants à « 1 » et « 2 ».

La Figure 4-8 présente l'évolution de l'absorbance relative de plusieurs bandes infrarouges de l'urée au cours du temps d'irradiation (en fonction de la bande ou du domaine spectral considéré, la valeur calculée via l'aire ou le maximum d'absorbance est tracée). La vibration d'élongation asymétrique C-N à 1470 cm^{-1} présente la décroissance

la plus rapide (carrés rouges Figure 4-8), ce qui est cohérent avec la production de cyanate comme photoproduit principal via la rupture la liaison C–N. L'abondance relative de l'urée au cours de la simulation présentée Figure 4-11 a donc été déduite de l'évolution de cette bande.

La Figure 4-8 montre également l'évolution de l'aire de bandes infrarouges correspondant au cyanate OCN^- (bandes à $2165\text{--}2169\text{ cm}^{-1}$ et 2200 cm^{-1} , cf. Tableau 4-7). La quantité de cyanate produite atteint un maximum vers 390 minutes avant de diminuer lentement, ce qui indique que le cyanate d'ammonium semble instable sous une irradiation continue à -55°C et 6 mbar lorsque sa source s'épuise.

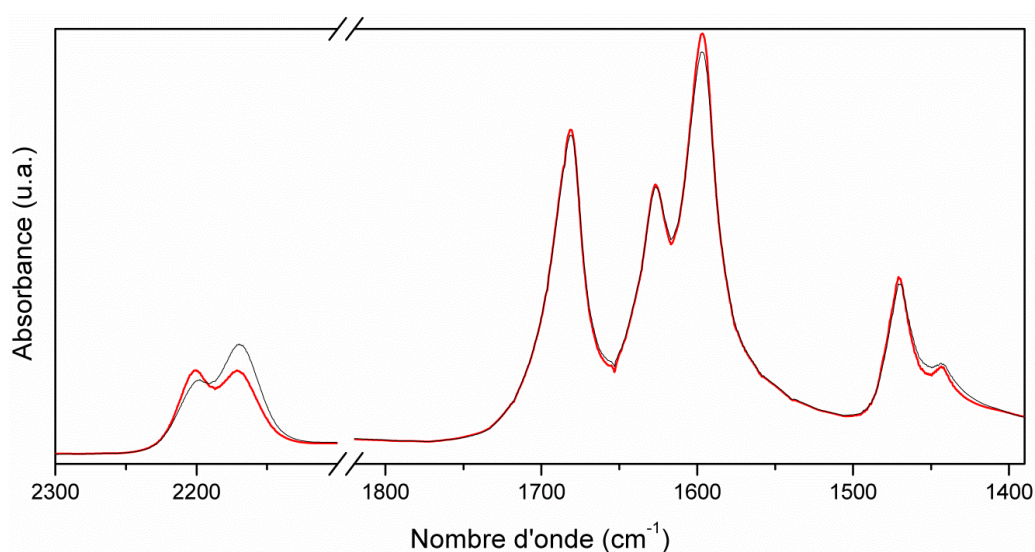


Figure 4-9 : Spectres infrarouges de l'échantillon d'urée (n°141211) après 390 minutes d'irradiation UV (spectre noir, correspondant au label « 1 » sur la Figure 4-8) et après 886 minutes à 6 mbar et 217-218 K sans irradiation UV (spectre rouge, correspondant au label « 2 » sur la Figure 4-8). L'absorbance correspondant à $\text{NH}_4^+\text{--OCN}^-$ diminue alors que les maxima d'absorption des bandes de l'urée augmentent.

Enfin, sur la Figure 4-8 deux points sont représentés pour chaque donnée à 90 et 390 minutes d'irradiation. Ils correspondent aux moments auxquels l'irradiation a été stoppée durant toute une nuit (label « 1 ») avant d'être redémarrée le lendemain matin (label « 2 ») (886 minutes plus tard). Durant cette période de temps l'échantillon a été maintenu à pression et température constante (à $\pm 2\text{ K}$). La Figure 4-8 et les spectres Figure 4-9 montrent que durant cette période, de l'urée a été produite dans le réacteur alors que la quantité de cyanate a diminué. Le cyanate d'ammonium a donc été converti en urée. Cette observation indique l'existence d'un équilibre thermodynamique entre l'urée et le cyanate d'ammonium aux conditions de température et de pression martiennes. L'apport d'énergie thermique conduirait probablement à une conversion plus importante

du sel en urée (durant la période de 886 minutes sans irradiation, la température dans le réacteur a seulement augmenté de 2 K, de 217 K à 219 K).

Enfin, notons que lorsque l'échantillon est réchauffé, à la fin d'une expérience de simulation, les bandes infrarouges du cyanate d'ammonium disparaissent totalement et seule reste un peu d'urée résiduelle. Le spectre UV du résidu obtenu après irradiation (spectre violet, Figure 4-10) a une absorbance très faible, proche du bruit de fond de la mesure. Il n'y a très probablement plus d'urée sur le hublot après l'extraction de l'échantillon du réacteur (sublimation lors d'un réchauffement ?). Pour cette raison, il n'a pas été possible d'analyser les résidus par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour chercher à détecter d'autres produits.

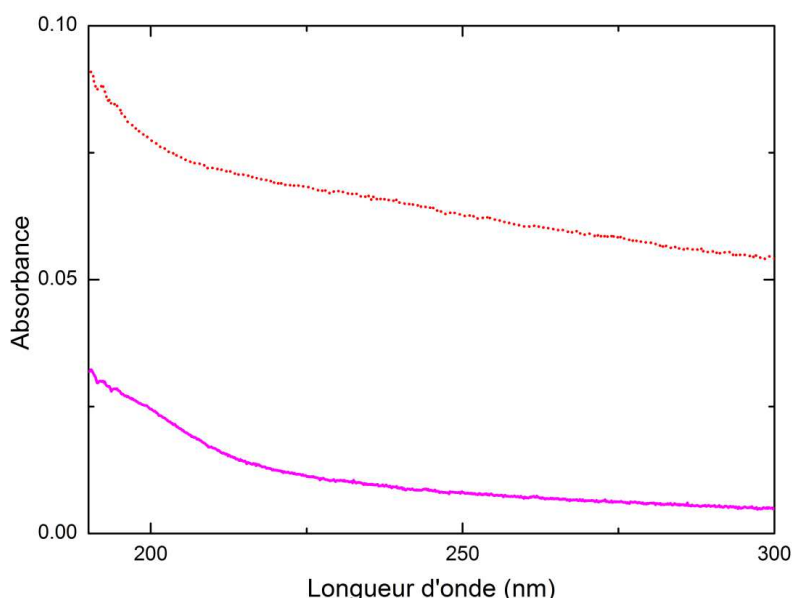


Figure 4-10 : Spectre ultraviolet en absorbance d'un dépôt d'urée (n°020712) avant (pointillés rouge) et après (en violet) irradiation UV. Le niveau d'absorbance du spectre avant irradiation (pointillés rouge) semble surtout lié à la diffusion de la lumière dans le dépôt. Le spectre après irradiation (en violet) est proche du bruit de fond de la mesure, il s'agit très probablement d'une fenêtre vide, ne contenant plus d'urée ni de résidu.

➤ *Cinétique d'évolution globale et détermination des paramètres cinétiques*

La Figure 4-11 présente la cinétique d'évolution de l'urée au cours de la simulation. Les données présentées Figure 4-8 ont été corrigées des gains de matière observées à 90 et 390 minutes en décalant les points suivant l'axe du temps d'irradiation. Le résultat de l'expérience Figure 4-11a montre que l'urée ne suit pas une cinétique de dégradation d'ordre 1 (coefficient de corrélation $R^2 = 0,95$). En revanche, le résultat d'une autre expérience Figure 4-11b montre que l'urée suit bien une cinétique d'ordre 1

(coefficient de corrélation $R^2 = 0,997$). On constate en fait que globalement l'évolution de la quantité d'urée correspond bien à une cinétique d'ordre 1 sauf dans la gamme d'abondance relative 0,9-0,7 (90-70 % d'urée restante) correspondant à une forte baisse de la quantité d'urée suite à la formation du photoproduit (cf. Figure 4-8). L'ordre de la cinétique est en accord avec le fait que le dépôt d'urée peut être considéré comme optiquement fin (transmittance moyenne de 86 % entre 190 et 300 nm, cf. Figure 4-10).

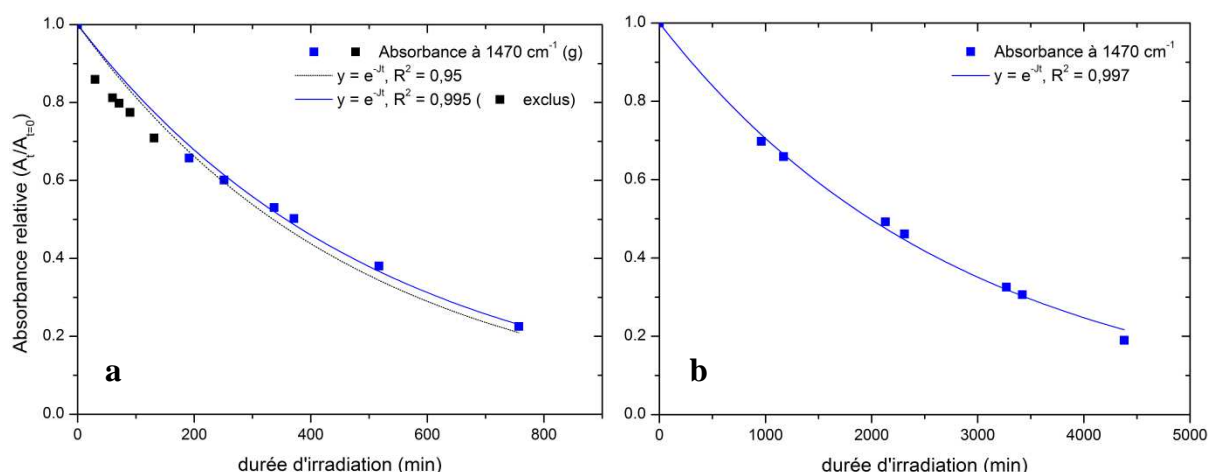


Figure 4-11 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative de l'urée en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. Le graphe (a) correspond à la simulation (n°141211) présentée Figure 4-7, Figure 4-8 et Figure 4-9 et le graphe (b) correspond à une autre simulation (n°020712). Si l'on ne prend pas en compte les points situés entre 90 et 70% (qui correspondent à la production croissante du photoproduit, cf. Figure 4-8) la quantité d'urée suit globalement une loi cinétique d'ordre 1.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Constante de photolyse J (s ⁻¹)	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (h)	Intervalle d'incertitude ± (%)
Urée	141211	119±257	$1,5 \times 10^{-6}$	320	77
	020712	164±257	$8,4 \times 10^{-7}$	590	78

Tableau 4-8 : Constantes de photolyse J et temps de demi-vie $t_{1/2}$ de deux échantillons d'urée pure exposés au flux UV maximal de la surface de Mars (cf. § 3.3.5.3 et Patel *et al.* (2002)). L'intervalle d'incertitude à appliquer aux valeurs de J et de $t_{1/2}$ est lié à l'incertitude sur le flux UV reçus par les échantillons au cours des simulations (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur.

La constante de photolyse J et le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'urée extrapolés à la surface de Mars ont été calculés à partir de ces données cinétiques. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-8. Comme pour la glycine (cf. Tableau 4-3, page 163), on constate une dépendance des paramètres J et $t_{1/2}$ en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les paramètres déterminés pour l'échantillon le plus fin, donc étant les plus proches des paramètres « moléculaires » sont : $J_{\text{urée}} = 1,5 \pm 1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, et son temps de demi-vie : $t_{1/2} = 320 \pm 250$ heures.

Le rendement quantique de photodissociation de l'urée a également été déterminé, et les résultats sont présentés au Tableau 4-9. En raison d'une forte incertitude sur l'épaisseur des dépôts d'urée réalisés (cf. annexe D), les valeurs du rendement n'ont pas pu être déterminées avec autant de précision que pour la glycine. Néanmoins, les données montrent que le rendement quantique de photodissociation de l'urée est du même ordre de grandeur que celui de la glycine avec une valeur moyenne issue des mesures présentées Tableau 4-9 de $1,3 \pm 6,0 \times 10^{-3}$ molécule photon⁻¹.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Nombre de photons incidents (N_{ph})		Nombre de molécules transformées (N_{mol})	Rendement ($N_{\text{mol}}/N_{\text{ph}}$) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Urée	141211	119±257	$2,6 \pm 1,4 \times 10^{20}$	$7,7 \pm 2,3 \times 10^{19}$	$1,55 \pm 3,28 \times 10^{17}$	$1,5 \pm 7,5 \times 10^{-3}$
	020712	164±257	$5,0 \pm 2,8 \times 10^{20}$	$1,7 \pm 0,7 \times 10^{20}$	$2,21 \pm 3,43 \times 10^{17}$	$1,1 \pm 4,5 \times 10^{-3}$

Tableau 4-9 : Estimation du rendement quantique de photodissociation de l'urée entre 200 et 250 nm. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur et annexe G.3 pour le calcul du rendement.

4.1.2.3. Discussion des résultats de l'exposition directe de l'urée au rayonnement UV

Malgré son abondance dans les météorites, ses multiples voies de formation abiotiques, et ses propriétés de résistance à l'oxydation et aux radiations (Masuda, 1980; Navarro-Gonzalez *et al.*, 1989), l'urée n'avait jamais été étudiée dans le contexte de la surface de Mars. Les expériences d'exposition directe au rayonnement UV dans le dispositif de simulation MOMIE montrent une rapide transformation de l'urée, aux

mêmes échelles de temps que pour la glycine, avec un temps de demi-vie sur Mars de 320 ± 250 heures (contre 310 ± 230 heures pour la glycine) et un rendement quantique de photodissociation de l'ordre de 10^{-3} molécule photon⁻¹.

Sous l'effet des radiations UV, l'urée est transformée en cyanate d'ammonium. Lorsque la lampe UV est éteinte, le cyanate d'ammonium formé redonne de l'urée via une réaction thermique ou un retour à l'état d'équilibre thermodynamique. Hubbard *et al.* (1975) ont également observé la conversion du cyanate d'ammonium en urée à température ambiante. L'existence d'un équilibre entre la forme cyanate d'ammonium et la forme urée est probablement liée à la structure cristalline de l'urée, dans laquelle chaque molécule participe à huit liaisons hydrogène avec six molécules voisines (Vaughan et Donohue, 1952). Cette structure dense et ces interactions limiteraient donc la mobilité des ions formés suite à la rupture de la liaison C-N, et faciliteraient la reformation d'urée à partir de ces fragments.

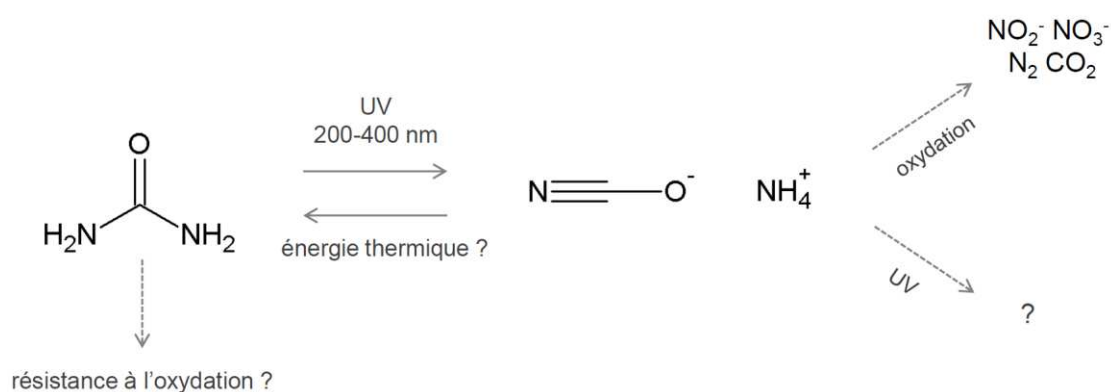


Figure 4-12: Voies d'évolution chimique possibles pour l'urée à la surface de Mars.

La diminution de la quantité de cyanate d'ammonium à la fin des expériences pourrait être due à la formation de produits gazeux ou à sa sublimation. En effet, bien que l'absence de sublimation a été vérifiée et confirmée pour l'urée, un test similaire devrait être effectué pour le cyanate d'ammonium. Par ailleurs, il est important de noter que les expériences de simulation ont été effectuées sans reproduire les variations diurnes de température (de 130 à 290 K, d'après Kieffer *et al.* (1992) et Kieffer *et al.* (1977)) qui, en apportant de l'énergie thermique, pourraient conférer une stabilité au couple urée/cyanate d'ammonium à la surface de Mars. Outre l'existence possible de cet équilibre, le résultat de cette expérience invite aussi à s'interroger sur l'évolution du cyanate à la surface de Mars vis-à-vis des ultraviolets et des processus d'oxydation. Des expériences de simulations dédiées seraient nécessaires pour répondre à ces questions. Mais si l'urée est une molécule résistante à l'oxydation (Masuda, 1980), plusieurs études indiquent que

l'ion cyanate est oxydé en solution aqueuse sous l'effet du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Malhotra *et al.*, 2005) ou d'oxyde de titane TiO_2 (Augugliaro *et al.*, 1997). Dans ces conditions, le cyanate réagit avec les radicaux hydroxyls produits par la photolyse du H_2O_2 pour former des nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), du diazote (N_2) ou du dioxyde de carbone (CO_2). La Figure 4-12 présente un bilan des voies d'évolution possibles de l'urée soumise aux conditions physico-chimiques de la surface de Mars.

4.1.3. Trianhydride d'acide mellitique

4.1.3.1. *Caractérisation des échantillons de trianhydride d'acide mellitique pur*

Le trianhydride d'acide mellitique a été obtenu par chauffage à 175°C de l'acide mellitique à pression réduite de $8,9 \cdot 10^{-4}$ mbar. À ces conditions, les groupements carboxyliques de l'acide mellitique subissent une réaction de déshydratation produisant le trianhydride qui sublime préférentiellement et se dépose sur la fenêtre échantillon (cf. § 3.2.1.5 et § 3.4.2.1). Le spectre infrarouge de l'échantillon (Figure 4-14) a été analysé et comparé à des spectres de la littérature (Tableau 4-10) pour confirmer le dépôt du trianhydride d'acide mellitique. Les bandes infrarouges les plus intenses présentent un bon accord (en gras dans le Tableau 4-10), avec pourtant un décalage de 4 cm^{-1} en moyenne sans doute lié à la température et aux effets de matrice/solvant. Les principales bandes d'absorption sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ à 1866 et 1796 cm^{-1} et des liaisons $\text{C}-\text{O}$ à 1212 cm^{-1} . D'autres bandes sont également observées à 1599 et 1592 cm^{-1} alors qu'elles n'apparaissent pas dans le spectre expérimental de Hase et Sala (1976). Cependant, ces auteurs précisent que des bandes liées à des vibrations du cycle benzénique peuvent être attendues vers $1660\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$ conformément à ce que prédit leur modèle. On en déduit donc que le spectre du composé obtenu est bien celui du trianhydride d'acide mellitique.

Le spectre UV du dépôt de trianhydride d'acide mellitique Figure 4-13 présente trois bandes d'absorption majeures à 196 , 233 et 275 nm . Aucun autre spectre UV de ce composé n'a été trouvé dans la littérature.

La quantité de trianhydride d'acide mellitique déposée a été déterminée via l'évaluation de l'épaisseur par la méthode d'étalonnage infrarouge (cf. § 3.4.3.4 et Figure D-5, annexe D). Les résultats sont présentés au Tableau 4-11.

Label	Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Attribution ^a
	Ce travail (-55°C, 6mbar)	Hase et Sala, 1976	Pouchert, 1975	
	1945 vw	1948 vw		
		1934 vw		
	1895 vw	1898 vw		
a	1866 vs	1873 vs	1867 vs	vC=O
	1836 vw			
b	1819 s	1825 vw		
c	1796 vs	1798 vs	1802 vs	vC=O
	1764 w	1769 vw		
	1727 vw	1738 vw		
		1702 vw		
		1649 w		
d	1599 m		1600 vw	vC-C
	1592 m			
		1527 w		
		1498 vw		
e	1434 m	1447 m	1454 s *	vC-C
		1425 vw		
	1408 vw ?	1390 vw		
	1366 vw	1361 w	1373 m *	
		1344 vw	1342 vw	
	1259 vw			
	1245 vw	1233 vw		
f	1212 vs	1218 vs	1217 vs	vC-O
g	1186 s	1190 vw		

Tableau 4-10 : Attribution des bandes d'absorption du trianhydride d'acide mellitique (ou trianhydride d'acide benzènehexacarboxylique) dans le domaine infrarouge. Les nombres d'onde de référence sont issus de Hase et Sala (1976) et Pouchert (1975). Le label après chaque nombre d'onde indique l'intensité relative des bandes : vs, s, m, w, vw correspondant à very strong, strong, medium, weak et very weak. * L'échantillon mesuré par Pouchert (1975) contient du Nujol, qui absorbe à 1465-1450 cm⁻¹ et 1380-1370 cm⁻¹. ^a v, stretching; attribution par Hase et Sala (1976).

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Densité (g cm ⁻³)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Nombre de molécules
Trianhydride d'acide mellitique	060312	33±70	1,81*	288,1	1,53±3,25 × 10 ¹⁶

Tableau 4-11 : Epaisseur et nombre de molécules des échantillons de trianhydride d'acide mellitique étudiés. Voir paragraphe 3.4.3 et annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur, et annexe G.3 pour le calcul du nombre de molécules. *La densité du trianhydride d'acide mellitique solide provient de Ermer et Neudörfl (2000).

4.1.3.2. Evolution du trianhydride d'acide mellitique en conditions simulées de la surface de Mars

Evolution qualitative

Le trianhydride d'acide mellitique est-il le composé photorésistant obtenu par Stalport *et al.* (2009) lors de l'irradiation UV de l'acide mellitique ? Les spectres infrarouges du trianhydride obtenus lors de son exposition au rayonnement UV sont présentés Figure 4-14. On constate la diminution significative de toutes les bandes infrarouges du trianhydride d'acide mellitique durant l'irradiation, ce qui indique qu'il n'est pas photostable. De nouvelles absorptions sont visibles à 1569, 1336 et 1370 cm^{-1} sur les spectres obtenus après 60 et 260 minutes d'irradiation (Figure 4-14), mais elles s'atténuent à partir de 1200 minutes. Ces absorptions, compatibles avec des vibrations carbone-carbone aromatiques ou carbone-oxygène, pourraient être dues à des photoproduits solides issus de la décomposition du trianhydride d'acide mellitique, peut-être des dérivés d'arynes (cycles benzéniques comportant une liaison triple) (Tadatake, 2005).

Sur le spectre UV obtenu après irradiation (spectre violet, Figure 4-13), on constate également la diminution de l'intensité des trois bandes identifiées à 196, 233 et 275 nm et un léger décalage de l'absorption à 233 nm vers 241 nm.

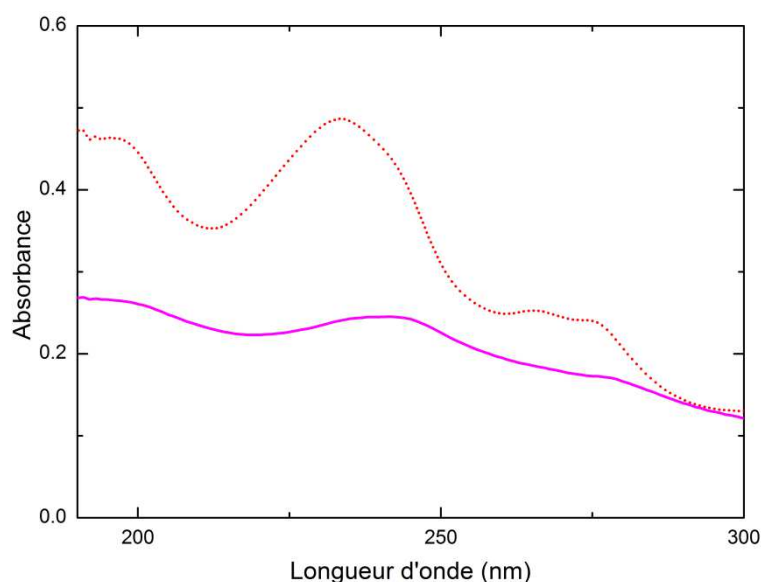


Figure 4-13 : Spectre ultraviolet en absorbance d'un dépôt d'anhydride mellitique (n°060312) avant (pointillés rouge) et après (en violet) irradiation UV.

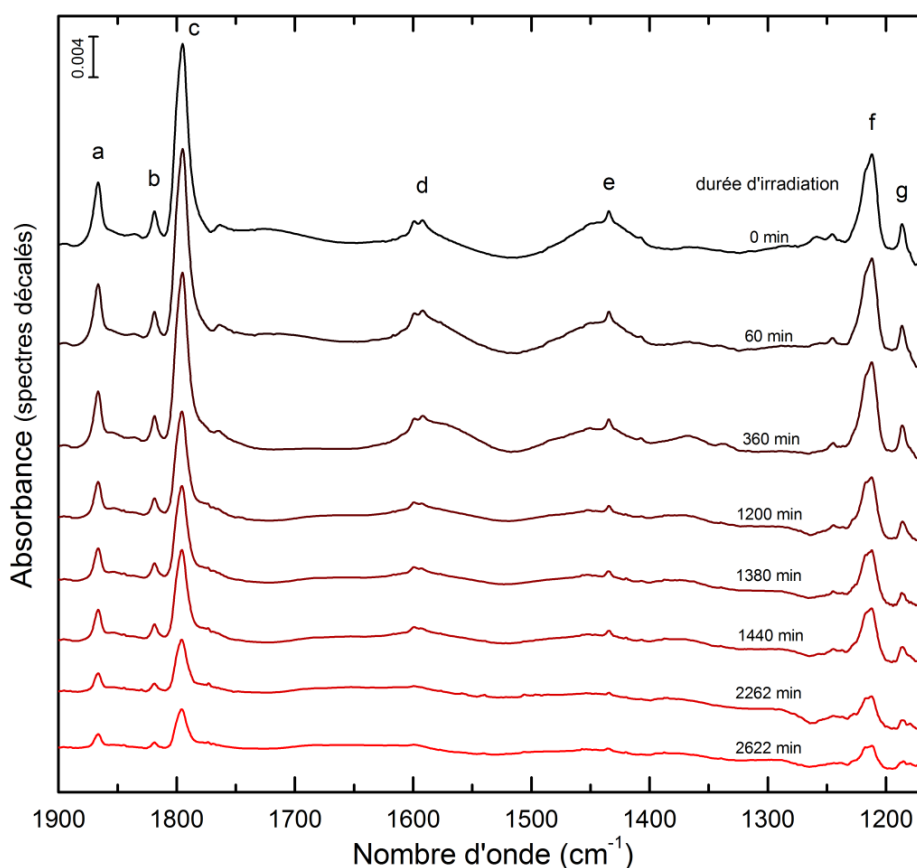


Figure 4-14 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon de trihydroxybenzoate pur (n°060312) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température (218 ± 2 K) et de pression (6 ± 1 mbar) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est indiquée sur les spectres qui ont été décalés verticalement pour une meilleure visualisation. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-10.

Evolution quantitative

L'évolution de l'abondance relative du trihydroxybenzoate au cours du temps d'irradiation est présentée Figure 4-15. Elle a été obtenue via l'intégration de la bande infrarouge la plus intense, à 1796 cm^{-1} .

La Figure 4-15 montre que la photodécomposition du trihydroxybenzoate suit une loi cinétique d'ordre 1, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$. Or, le spectre ultraviolet de l'échantillon (Figure 4-13) indique une transmittance moyenne de 49% entre 190 et 300 nm. Donc, bien que toutes les molécules ne reçoivent pas exactement le même flux de photons selon leur profondeur dans le dépôt (le dépôt n'est pas optiquement fin), la cinétique globale de photodécomposition de cet échantillon est d'ordre 1 apparent. Il est probable que, comme constaté précédemment pour la glycine

et l'urée, la constante de photolyse et le temps de demi-vie déterminés soient fonction de l'épaisseur du dépôt. Le temps de demi-vie déduit de cette expérience doit donc être considéré comme une limite supérieure du temps de vie moléculaire du trianhydride d'acide mellitique. La constante de photolyse J et le temps de demi-vie $t_{1/2}$ extrapolés à la surface de Mars du trianhydride d'acide mellitique sont présentés au Tableau 4-12.

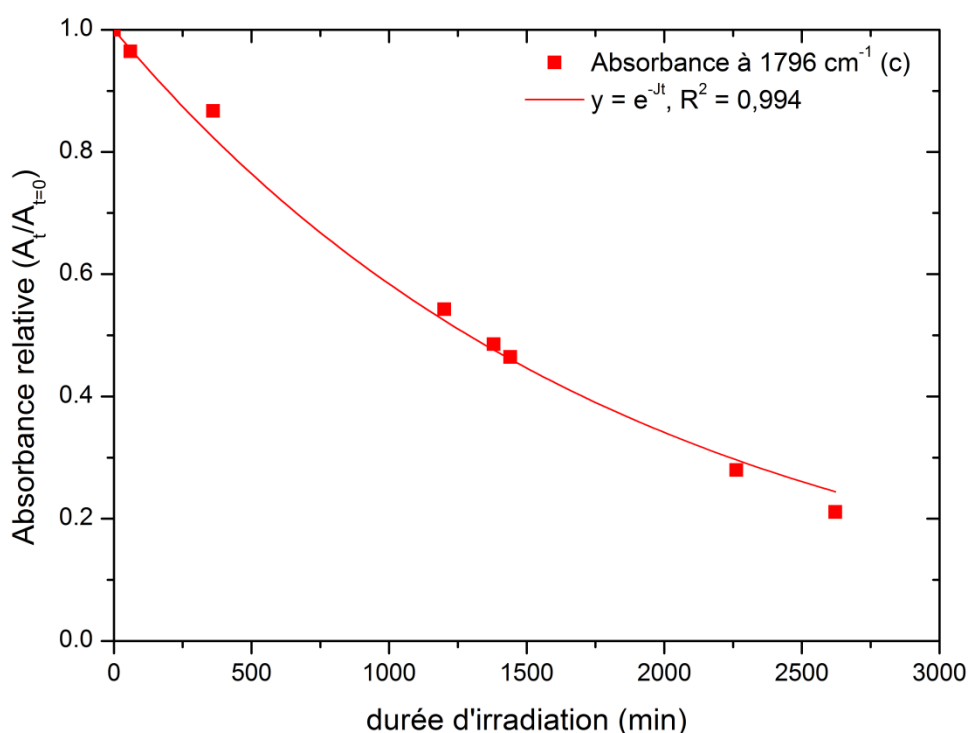


Figure 4-15 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative du trianhydride d'acide mellitique (n°060312) en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. La cinétique d'évolution du trianhydride d'acide mellitique suit une loi d'ordre 1 (coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$).

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Constante de photolyse J (s^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (h)	Intervalle d'incertitude \pm (%)
Trianhydride d'acide mellitique	060312	33 ± 70	$6,0 \times 10^{-7}$	780	77

Tableau 4-12 : Constantes de photolyse J et temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'un échantillon de trianhydride d'acide mellitique pur exposé au flux UV maximal de la surface de Mars (cf. § 3.3.5.3 et Patel *et al.* (2002)). L'intervalle d'incertitude à appliquer aux valeurs de J et de $t_{1/2}$ est lié à l'incertitude sur le flux UV reçus par les échantillons au cours des simulations (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur.

Le rendement quantique de photodissociation du trianhydride d'acide mellitique a également été déterminé, et les résultats sont présentés au Tableau 4-13. En raison d'une forte incertitude sur l'épaisseur des dépôts réalisés (cf. annexe D), les valeurs du rendement n'ont pas pu être contraintes avec précision. Néanmoins, il apparaît que le rendement quantique de photodissociation du trianhydride d'acide mellitique est au moins d'un ordre de grandeur, voire probablement de deux ordres de grandeur, inférieur à ceux de la glycine et de l'urée. En effet, selon les données du Tableau 4-13 le rendement est inférieur à $2,9 \times 10^{-4}$ molécule photon⁻¹ avec une valeur moyenne centrée vers $4,7 \times 10^{-5}$ molécule photon⁻¹ pour le trianhydride d'acide mellitique contre $\sim 10^{-3}$ molécule photon⁻¹ pour la glycine et l'urée.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Nombre de photons incidents (N _{ph})		Nombre de molécules transformées (N _{mol})	Rendement (N _{mol} /N _{ph}) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Trianhydri -de d'acide mellitique	060312	33±70	$6,3 \pm 3,5 \times 10^{20}$	$2,2 \pm 0,8 \times 10^{20}$	$1,24 \pm 2,58 \times 10^{16}$	$4,7 \pm 24 \times 10^{-5}$

Tableau 4-13 : Estimation du rendement quantique de photodissociation du trianhydride d'acide mellitique entre 200 et 250 nm. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant la mesure d'épaisseur et annexe G.3 pour le calcul du rendement.

4.1.3.3. Discussion des résultats de l'exposition directe du trianhydride d'acide mellitique au rayonnement UV et conclusions pour l'évolution de l'acide mellitique

Le résultat de l'exposition directe du trianhydride d'acide mellitique au rayonnement UV montre que celui-ci n'est pas photostable (Figure 4-14 et Figure 4-15), il ne s'agit donc pas du composé photorésistant obtenu lors de l'irradiation de l'acide mellitique (Archer, 2010; Stalport *et al.*, 2009). Sous l'effet du rayonnement UV, le trianhydride d'acide mellitique se photodécompose en dérivés solides, puis gazeux, probablement CO et CO₂. Cela nous amène à ré-analyser le spectre infrarouge du produit obtenu en 2009.

Hétéropolymère d'anhydride mellitique : un composé final résistant aux conditions de la surface de Mars ?

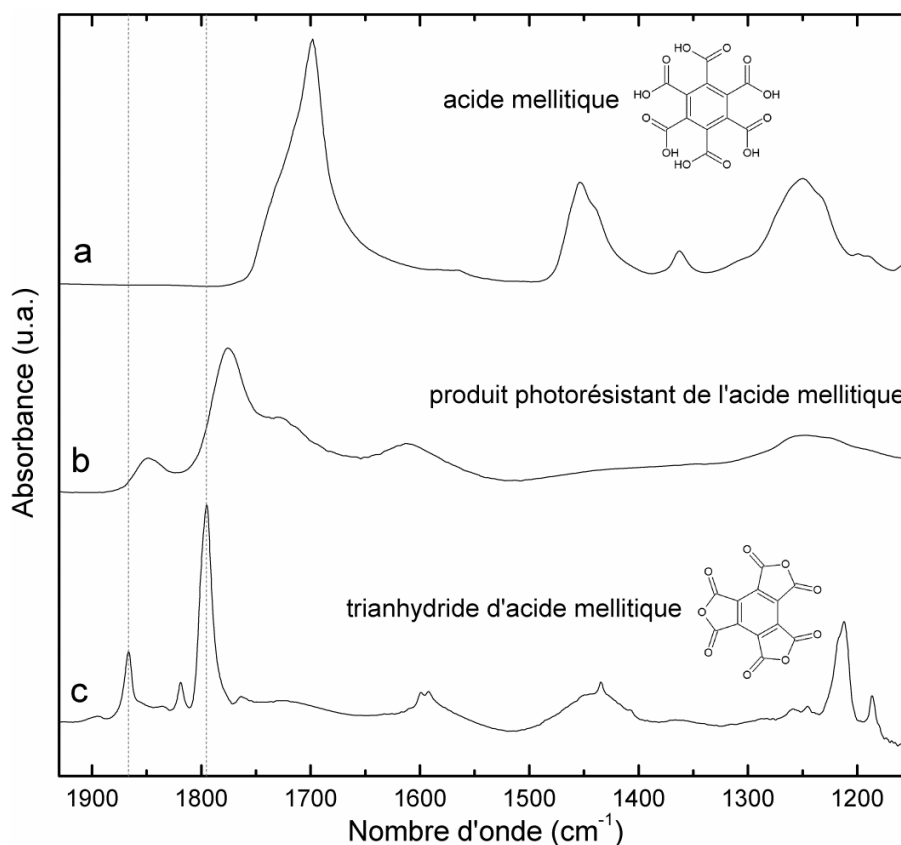


Figure 4-16 : Spectres infrarouges par transmission (a) de l'acide mellitique, (b) du produit photorésistant de l'acide mellitique sous irradiation UV, (c) du trianhydride d'acide mellitique. Les spectres (a) et (b) proviennent de Stalport *et al.* (2009). Chaque spectre a été décalé verticalement pour une meilleure visualisation. Pour une attribution des bandes infrarouges du spectre (c) voir Tableau 4-10 et pour les spectres (a) et (b) voir Stalport *et al.* (2009).

La Figure 4-16 présente une comparaison des spectres infrarouges de l'acide mellitique (a), de son photoproduit résistant (b) et du trianhydride d'acide mellitique. On observe que les bandes à 1867 et 1796 cm^{-1} (a et c dans le tableau Tableau 4-10) ne correspondent pas exactement aux bandes observées sur le spectre du photoproduit : elles sont toutes les deux décalées d'environ 25 cm^{-1} vers les basses fréquences. De plus, les bandes infrarouges du photoproduit sont beaucoup plus larges que celles de l'anhydride. Ce décalage et cet élargissement des bandes d'absorption indiquent que le composé photorésistant possède les mêmes groupements chimiques que le trianhydride d'acide mellitique, mais organisés dans une structure moléculaire différente. Cette similitude de structure est également confirmée par la production de vapeur d'eau lors de l'irradiation de l'acide mellitique, détectée par Archer (2010) : l'acide mellitique subit une réaction de

déshydratation pour former le produit résistant. Comme le montrent nos résultats, le produit de la déshydratation intramoléculaire, le trianhydride d'acide mellitique, n'est pas photostable (Figure 4-15) et son spectre infrarouge ne correspond pas exactement à celui du produit photostable (Figure 4-16). Ce produit photostable serait donc issu d'une déshydratation intermoléculaire, via la formation d'une liaison C–O–C entre deux molécules voisines d'acide mellitique. Ces déshydratations intermoléculaires peuvent aboutir à la création de plusieurs liaisons entre molécules dans les trois dimensions et donc à la formation d'un hétéropolymère d'anhydride mellitique (Figure 4-17).

En conclusion, le produit photorésistant de l'acide mellitique, obtenu par Stalport *et al.* (2009) et Archer (2010), serait un hétéropolymère d'anhydride d'acide mellitique. La photostabilité de ce polymère pourrait s'expliquer par le fait qu'il peut dissiper l'énergie des photons UV via des processus thermiques ou de recombinaison. Ce type de macromolécule pourrait être représentatif d'un composé résistant à la fois à l'oxydation et au rayonnement UV dans l'environnement de la surface de Mars. La Figure 4-17 présente un bilan des voies d'évolution chimique de composés aromatiques sous l'effet de l'oxydation et du rayonnement UV à la surface de Mars.

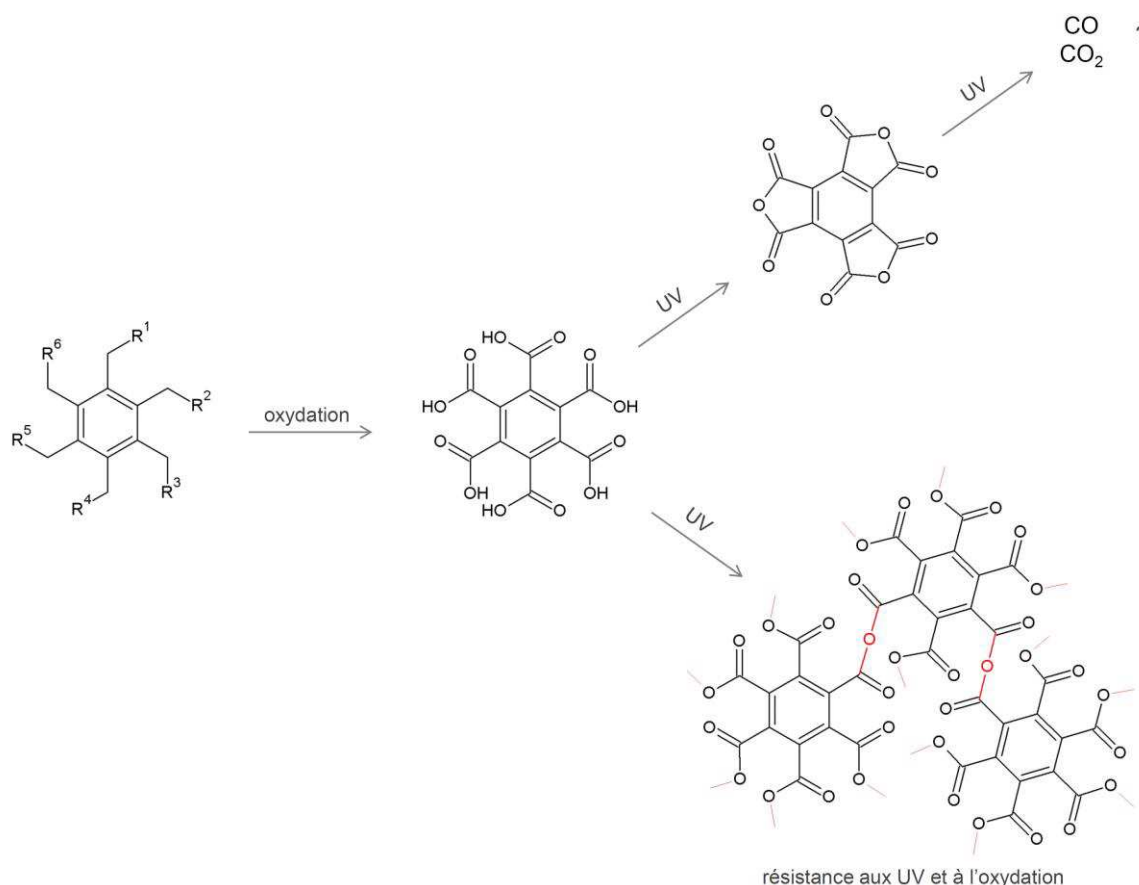


Figure 4-17 : Voies d'évolution chimique à la surface de Mars d'un centre benzénique (inclus par exemple dans une macromolécule complexe type kérogène, comme dans les météorites) à la formation d'un hétéropolymère photostable et résistant à l'oxydation. (Archer, 2010; Benner *et al.*, 2000; Stalport *et al.*, 2009).

4.1.4. Chrysène

4.1.4.1. Caractérisation des échantillons de chrysène pur

Le spectre infrarouge d'un échantillon de chrysène obtenu après sublimation/recondensation dans le réacteur de sublimation (cf. chapitre 3) est présenté Figure 4-18 et comparé à des spectres théoriques et expérimentaux de chrysène neutre publiés dans la littérature (Ehrenfreund *et al.*, 2007; Hudgins et Sandford, 1998; Langhoff, 1996) au Tableau 4-15. Le spectre obtenu correspond bien au chrysène avec les bandes dues aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aromatiques de 3100 à 3000 cm^{-1} , et celles dues aux déformations des C–H et aux élongations des C–C aromatiques de 1900 à 1200 cm^{-1} .

De même, le spectre d'absorption UV de l'échantillon Figure 4-19 correspond bien à ceux du chrysène déjà présents dans la littérature (Ehrenfreund *et al.*, 2007; Shinamura *et al.*, 2010) avec deux maxima principaux à 200 et 273 nm. Le dépôt a une transmittance moyenne de 45% entre 190 et 300 nm. Il ne peut donc pas être considéré comme optiquement fin.

La quantité de chrysène déposée a été déterminée via l'évaluation de l'épaisseur par la méthode d'étalonnage infrarouge (cf. § 3.4.3.4 et Figure D-4, annexe D). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-14.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Densité (g cm^{-3})	Masse molaire (g mol^{-1})	Nombre de molécules
Chrysène	140212	35±7	1,274*	228,28	1,44±0,29 × 10 ¹⁶

Tableau 4-14 : Epaisseur et nombre de molécules des échantillons de chrysène étudiés. Voir paragraphe 3.4.3 et annexe D pour les détails concernant la mesure d'épaisseur, et annexe G.3 pour le calcul du nombre de molécules. *La densité du chrysène solide provient de Haynes et Lide (2010).

4.1.4.2. Evolution du chrysène en conditions simulées de la surface de Mars

Evolution qualitative

L'évolution de la phase solide de l'échantillon de chrysène est présentée sur les spectres infrarouges Figure 4-18, acquis tout au long de l'irradiation UV en conditions simulées de la surface de Mars. On observe seulement la diminution de l'intensité des bandes du chrysène au cours du temps d'irradiation mais aucune absorption nouvelle qui pourrait correspondre à un photoproduit solide n'apparaît entre 4000 et 1200 cm^{-1} . L'absence de photoproduit est également confirmée par le spectre UV acquis après simulation (Figure 4-19) qui possède exactement les mêmes bandes d'absorption que le spectre de chrysène pur avant simulation.

Au cours de l'irradiation, le chrysène se décompose donc en produits gazeux à -55°C et 6 mbar sans donner de résidu solide.

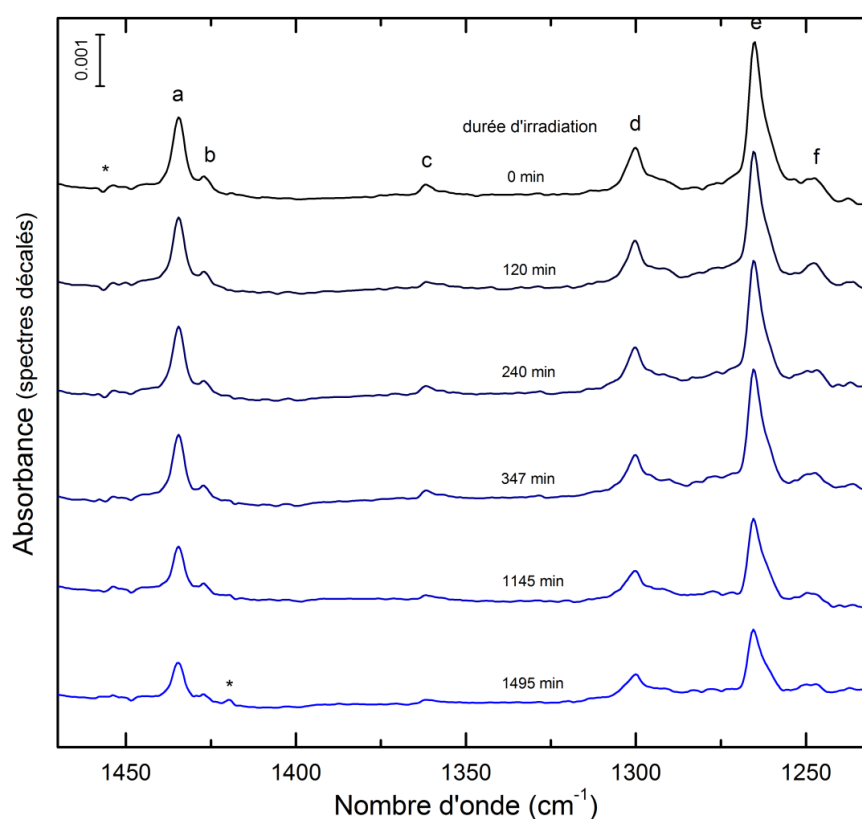


Figure 4-18 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon de chrysène pur (n°140212) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température (218 ± 2 K) et de pression (6 ± 1 mbar) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est indiquée sur les spectres qui ont été décalés verticalement pour une meilleure visualisation. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-15. *signal parasite (vapeur d'eau dans l'atmosphère de la boîte à gants, cf. annexe F)

Label	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution
	Ce travail (-55°C, 6mbar)	Référence	
	3096	3094 ^{a,d}	élongation C-H aromatiques
	3084	3082 ^d -3084 ^a	
	3067	3063 ^a -3074 ^c	
	3053	3051 ^d -3054 ^c	
	3044	3033 ^c -3050 ^b	
	3021	3021 ^a	
	3014	3009 ^d -3022 ^c	
	1922	1922 ^d	déformation C-H et élongation C-C aromatiques
	1804	1804 ^d	
	1594	1595 ^{a,d}	
	1487	1487 ^{a,d}	
a	1434	1434 ^{a,d}	
b	1427	1426 ^b -1430 ^c	
c	1361	1348 ^b -1371 ^c	
d	1300	1300 ^{a,d}	
e	1265	1265 ^{a,c}	
f	1247	1246 ^d	
	1193	1193 ^{a,d}	

Tableau 4-15 : Attribution des bandes d'absorption du chrysène dans le domaine infrarouge. Les nombres d'onde de référence sont issus de : ^a spectre n°NIDA23263 de l'Integrated Spectral Database System of Organic (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japon); ^b Langhoff (1996), ^c Hudgins et Sandford (1998), ^d Ehrenfreund *et al.* (2007).

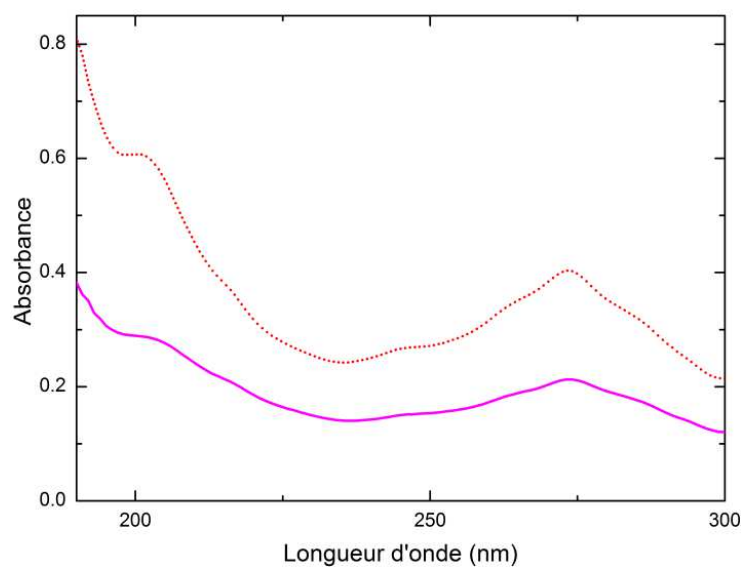


Figure 4-19 : Spectre ultraviolet en absorbance d'un dépôt de chrysène (n°140212) avant (pointillés rouge) et après (en violet) irradiation UV.

Evolution quantitative

En raison des valeurs très faibles de l'absorbance des bandes du chrysène ($\sim 0,002$, cf. Figure 4-18), de l'ordre de grandeur des variations du spectromètre (cf. Figure F-1, annexe F), le suivi cinétique est effectué dans la zone réduite de 1500 à 1200 cm^{-1} où signaux parasites sont seulement dus à la vapeur d'eau.

La Figure 4-20 présente l'abondance relative du chrysène déduite de l'évolution de l'aire de la bande observée à 1434 cm^{-1} (label a sur la Figure 4-18 et le Tableau 4-15) en fonction du temps d'irradiation. On constate que la photodécomposition du chrysène suit une loi cinétique d'ordre 1, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$. Or, le spectre ultraviolet de l'échantillon (Figure 4-19) indique une transmittance moyenne de 45 % entre 190 et 300 nm. Comme pour l'échantillon de trianhydride d'acide mellitique, bien que toutes les molécules ne reçoivent pas exactement le même flux de photons selon leur profondeur dans le dépôt (le dépôt n'est pas optiquement fin), la cinétique globale de photodécomposition de cet échantillon est d'ordre 1 apparent. Il est donc probable que comme constaté précédemment pour la glycine et l'urée, la constante de photolyse et le temps de demi-vie déterminés soient fonction de l'épaisseur du dépôt. Le temps de demi-vie déduit de cette expérience doit donc être considéré comme une limite supérieure du temps de vie moléculaire du chrysène.

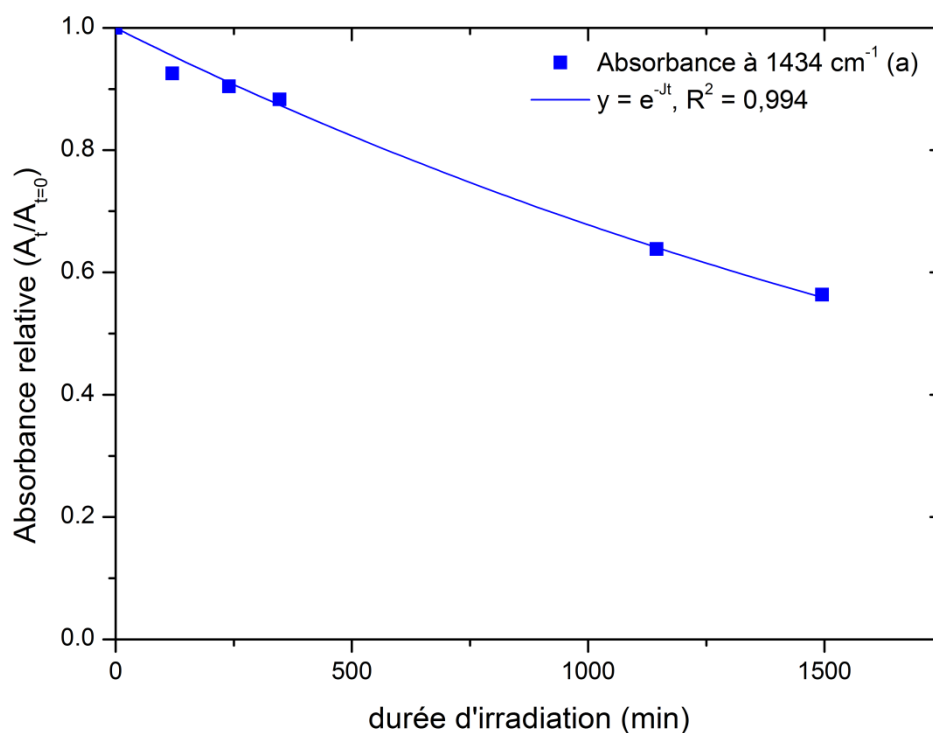


Figure 4-20 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative du chrysène (n°140212) en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. La cinétique d'évolution du chrysène suit une loi d'ordre 1 (coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$).

La constante de photolyse J et le temps de demi-vie $t_{1/2}$ extrapolés à la surface de Mars du chrysène sont présentés au Tableau 4-16. Etant donné que le dépôt n'est pas optiquement fin (cf. Figure 4-19), la valeur de 1280 ± 990 minutes est à considérer comme une limite supérieure du temps de demi-vie du chrysène moléculaire.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Constante de photolyse J (s^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (h)	Intervalle d'incertitude \pm (%)
Chrysène	140212	35 ± 7	$3,7 \times 10^{-7}$	1280	77

Tableau 4-16 : Constantes de photolyse J et temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'un échantillon de chrysène pur exposé au flux UV maximal de la surface de Mars (cf. § 3.3.5.3 et Patel *et al.* (2002)). L'intervalle d'incertitude à appliquer aux valeurs de J et de $t_{1/2}$ est lié à l'incertitude sur le flux UV reçus par les échantillons au cours des simulations (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur.

Le calcul du rendement quantique de photodissociation du chrysène est présenté au Tableau 4-17 ci-dessous. Le chrysène possède le plus faible rendement de toutes les molécules étudiées, avec $4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$ molécule photon⁻¹.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Nombre de photons incidents (N_{ph})		Nombre de molécules transformées (N_{mol})	Rendement (N_{mol}/N_{ph}) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Chrysène	140212	35 ± 7	$4,0 \pm 2,2 \times 10^{20}$	$1,4 \pm 0,5 \times 10^{20}$	$6,33 \pm 1,40 \times 10^{15}$	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$

Tableau 4-17 : Estimation du rendement quantique de photodissociation du chrysène entre 200 et 250 nm. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant la mesure d'épaisseur et annexe G.3 pour le calcul du rendement.

4.1.4.3. Discussion des résultats de l'exposition directe du chrysène au rayonnement UV

Les spectres infrarouges acquis lors de l'exposition directe du chrysène au rayonnement UV dans le dispositif de simulation MOMIE montrent que cet hydrocarbure aromatique polycyclique subit une photodissociation qui ne s'accompagne pas de la formation de photoproduit solide à -55°C et 6 mbar. Le chrysène se décompose probablement en hydrocarbures volatils à ces conditions de température et de pression, et/ou en méthane CH₄, comme l'ont constaté Schuerger *et al.* (2011) suite à l'irradiation UV du pyrène.

Enfin, les valeurs de la limite supérieure du temps de demi-vie moléculaire (1280 ± 990 minutes) et du rendement quantique de photodissociation ($4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$ molécule photon⁻¹) obtenues pour le chrysène indiquent que cette molécule possède une photostabilité accrue par rapport à la glycine et à l'urée, dont les valeurs de rendement sont de deux ordres de grandeur plus élevées. Une discussion plus approfondie de ces résultats est menée dans la partie 4.1.6.

4.1.5. Adénine

4.1.5.1. Caractérisation des échantillons d'adénine pure

Les dépôts d'adénine pure obtenus après leur préparation par sublimation/recondensation (cf. chapitre 3) sont transparents et irisés à l'œil nu.

Le spectre infrarouge d'un dépôt d'adénine ainsi réalisé est présenté Figure 4-21 et l'attribution des bandes infrarouges observées entre 4000 et 1200 cm⁻¹ est effectuée au Tableau 4-18. On observe un large domaine d'absorption entre 3500 et 2000 cm⁻¹, principalement dû aux vibrations d'élongation des groupements -NH₂ et C-H, et plusieurs bandes bien définies de 1700 à 1200 cm⁻¹ dues aux vibrations d'élongation des liaisons C=C ou C=N et aux déformations des liaisons -NH₂ et C-H.

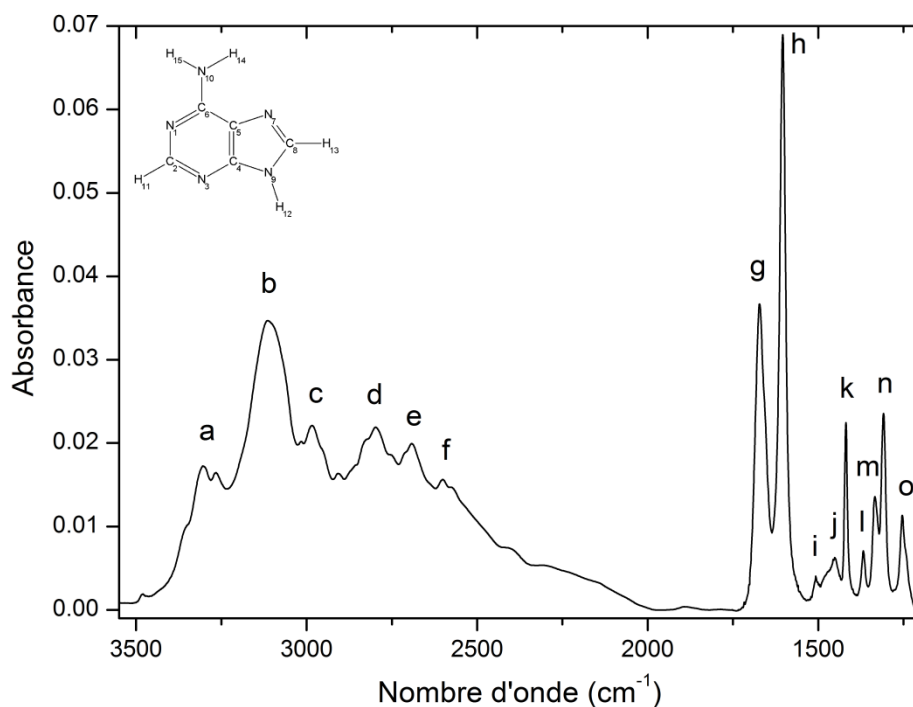


Figure 4-21 : Spectre infrarouge d'un échantillon d'adénine pure dans le réacteur MOMIE à -55°C et 6 mbar avant le début d'une expérience d'irradiation UV. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-18.

Label	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution ^d
	Ce travail (-55°C, 6mbar)	Référence	
a	3305	3300 ^b	$\nu_s \text{NH}_2$ ^b
b	3106	3119 ^a	$\nu \text{C}_8\text{-H}$ ^a
c	2984	2980 ^{a,b}	$\nu \text{C}_2\text{-H}$ ^a
d	2795	2800 ^b	$\nu \text{C-H}$ ^b
e	2690	2700 ^b	$\nu \text{C-H}$ ^b
f	2600	2603 ^b	$\nu \text{C-H}$ ^b
g	1670	1673 ^{a,c} -1675 ^b	δNH_2 ^{a,b}
h	1603	1603 ^a -1604 ^c	$\nu \text{C=N } R(6), \nu \text{C=C } R(6)$ ^a
i	1505	1506 ^a -1510 ^b	$\nu \text{C=N } R(5)$ ^a
j	1452	1451 ^{a,c} -1453 ^b	$\nu \text{C=C } R(6)$ ^a
k	1418	1420 ^{a,b} -1421 ^c	$\delta \text{C}_2\text{H } ip$ ^a
l	1367	1368 ^{a,c} -1370 ^b	$\nu \text{C}_6\text{N}_{10}$ ^a
m	1333	1335 ^{a,c} -1336 ^b	$\nu \text{C=N } R(5)$ ^a
n	1308	1309 ^{a,c} -1310 ^b	$\nu \text{C=N } R(6)$ ^a
o	1254	1252 ^a -1254 ^b	$\delta \text{C}_8\text{H } ip, \nu \text{C=N } R(5)$ ^a

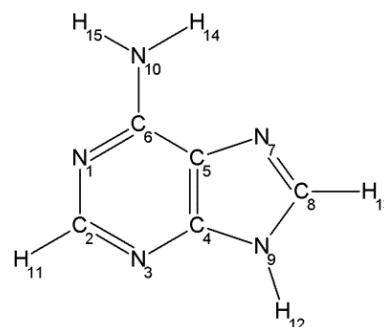


Tableau 4-18 : Attribution des bandes d'absorption de l'adénine dans le domaine infrarouge. Les nombres d'onde de référence sont issus de : ^a Mohamed *et al.* (2009), ^b Mathlouthi *et al.* (1984), ^c Hirakawa *et al.* (1985). ^d ν , vibration d'élongation (stretching); δ , vibration de déformation (bending); $R(6)$, cycle pyrimidique; $R(5)$, cycle imidazole; ip , dans le plan (in-plane).

Le spectre UV des dépôts d'adénine Figure 4-27 présente deux maxima d'absorption à 208, et 270 nm, en accord avec les données présentes dans la littérature (Lima-Vieira *et al.*, 2007; Shaker *et al.*, 2010).

La quantité d'adénine déposée a été déterminée via l'évaluation de l'épaisseur par la méthode d'étalonnage infrarouge (cf. 3.4.3.4 et Figure D-2, annexe D). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-19.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Densité (g cm ⁻³)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Nombre de molécules
Adénine	310112	27±32	1,473*	135,13	2,18±2,58 × 10 ¹⁶
	170412	70±32			5,64±2,58 × 10 ¹⁶
	240112	100±3			8,06±0,24 × 10 ¹⁶
	180912	~1300			3,25±0,27 × 10 ¹⁸

Tableau 4-19 : Epaisseur et nombre de molécules des échantillons d'adénine étudiés. Voir paragraphe 3.4.3 et annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur, et annexe G.3 pour le calcul du nombre de molécules. *La densité de l'adénine solide provient de Kilday (1978).

4.1.5.2. Evolution de l'adénine en conditions simulées de la surface de Mars

Résultats obtenus par spectroscopie infrarouge in situ

L'évolution de la phase solide de l'échantillon d'adénine, en conditions simulées de la surface de Mars, est présentée Figure 4-22. Les spectres infrarouges enregistrés au cours de l'expérience de simulation montrent la diminution de l'intensité des bandes infrarouges majeures de d'adénine suite à sa photodécomposition. Mais on observe également l'émergence de nouvelles absorptions (cf. Figure 4-22 et Figure 4-23) :

- Une absorption sur un large domaine de 3600 à 3000 cm⁻¹,
- Une nouvelle bande d'absorption centrée vers 2165-2180 cm⁻¹ et qui s'étend de 2280 à 2010 cm⁻¹,
- Une absorption large, dont le maximum est situé vers 1800-1500 cm⁻¹ et qui s'étend jusqu'à 1300 cm⁻¹.

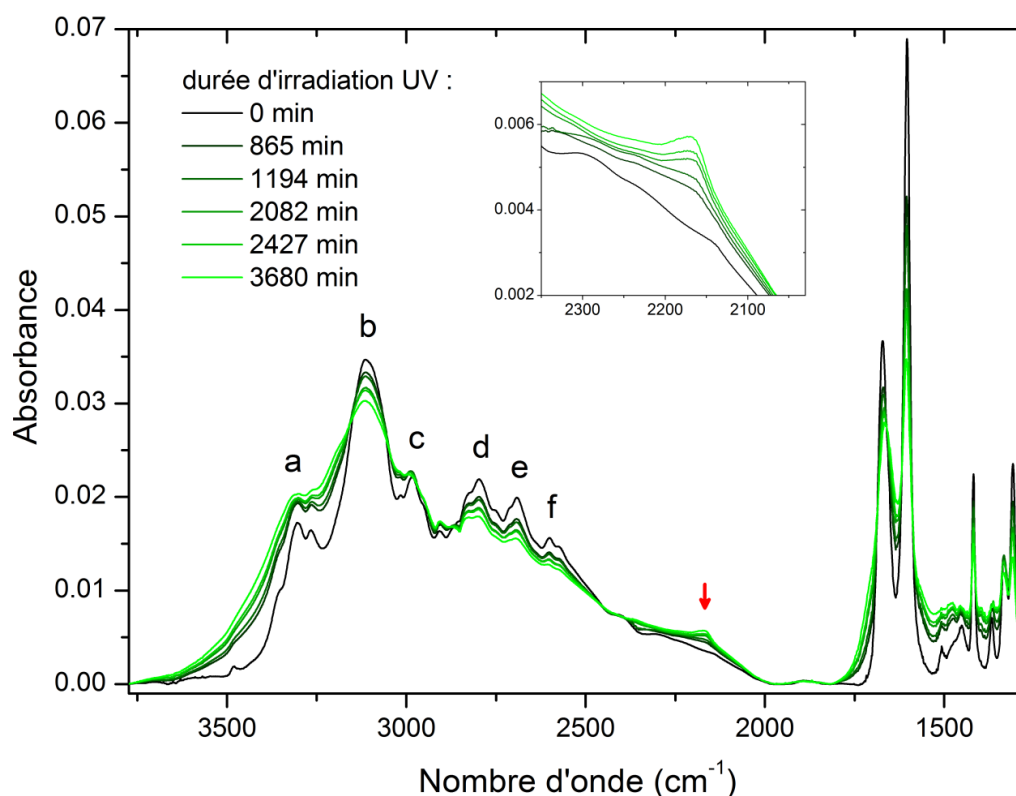


Figure 4-22 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon d'adénine pure soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température (218 ± 2 K) et de pression (6 ± 1 mbar) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est précisée en légende. La flèche rouge et le graphe en médaillon indiquent l'émergence d'une nouvelle absorption correspondant à la production de dérivés nitriles/isonitriles (à 2170 cm^{-1}). Pour l'attribution des bandes infrarouges voir le Tableau 4-18.

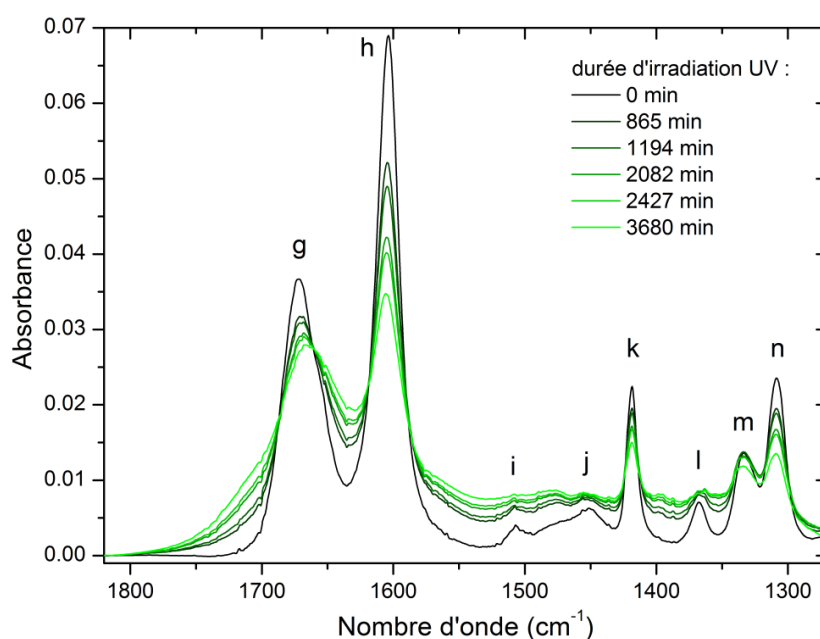


Figure 4-23 : Spectres infrarouges par transmission d'un échantillon d'adénine pure au cours d'une expérience de simulation. Pour l'attribution des bandes infrarouges voir le Tableau 4-18.

La bande d'absorption qui apparaît vers 2165-2180 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation d'une liaison CN. Le Tableau 4-20 présente les groupements chimiques qui pourraient donner une absorption à ces longueurs d'onde. Ces données sont discutées ci-dessous.

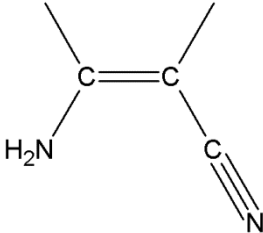
	Vibration d'élongation CN	Références
nitrile conjugué 	2230-2200 cm^{-1} si conjugaison avec C=C 2180 cm^{-1} ou moins si conjugaison avec un système plus efficace	Imanaka <i>et al.</i> (2004), Kitson et Griffith (1952)
isonitrile $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$	2130 à 2180 cm^{-1}	Hudson et Moore (2004), Nyquist (2001), Stephany <i>et al.</i> (1974)
nitrile en présence d'eau $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \quad \text{H}_2\text{O}$	2240-2100 cm^{-1}	Bernstein <i>et al.</i> (1997)
nitrile $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	2280-2200 cm^{-1} (le plus souvent vers 2240 cm^{-1})	Bernstein <i>et al.</i> (1997), Kitson et Griffith (1952)
cyanate $\text{O}^--\text{C}\equiv\text{N}$	2165-2222 cm^{-1}	Pendleton <i>et al.</i> (1999) et références du Tableau 4-7

Tableau 4-20 : Revue des vibrations d'élongation des groupements chimiques pouvant être attribués à la bande à 2165-2180 cm^{-1} apparaissant sur les spectres infrarouges des résidus d'adénine après exposition aux UV simulés de la surface de Mars.

On note tout d'abord que cette absorption vers 2165-2180 cm^{-1} est très proche de celle de l'ion cyanate OCN^- , identifié sur les spectres infrarouges lors des expériences de simulation effectuées sur l'urée (cf. Figure 4-7 et Tableau 4-7 page 170). Néanmoins, les Figure 4-22 et Figure 4-23 ne montrent pas la bande correspondant à la vibration de déformation de OCN^- à 1320 cm^{-1} , ni celles d'un éventuel contre-ion NH_4^+ (cf. Tableau

4-7). De plus, l'adénine ne contenant pas d'atome d'oxygène, quelle serait sa source ? Les expériences décrites ci-dessus n'ont pas montré d'interaction des 4 autres molécules avec d'éventuelles traces d'eau ou de dioxygène présentes dans le réacteur. La formation d'ions cyanate semble donc être peu probable.

Qu'en est-il des nitriles ? Les alkyl-nitriles $R-C\equiv N$ ont une vibration d'élongation autour de 2240 cm^{-1} , ce qui ne correspond pas à notre bande observée à $2165\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$. En revanche, Bernstein *et al.* (1997) ont montré que leur vibration ν_{CN} se décale vers les basses fréquences, en deçà de 2200 cm^{-1} , lorsqu'ils sont en interaction avec des molécules d'eau. Mises à part les simulations effectuées en présence de glycine où l'eau serait produite par la formation de liaisons peptidiques (cf. paragraphe 4.1.1.2 et Figure 4-3), aucune autre expérience n'a montré la présence d'eau sur l'échantillon lors des simulations. La production de nitriles simples en interaction avec des molécules d'eau semble donc peu probable.

Au final, la bande d'absorption apparaissant vers $2165\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$ est plus vraisemblablement due à des groupements isonitriles $R-N\equiv C$ et/ou à des nitriles impliqués dans un système conjugué étendu (cf. Tableau 4-20).

Les autres augmentations d'absorption observées Figure 4-22 ne donnant pas des bandes bien définies, il est difficile de les interpréter avec précision. En se basant sur la structure de l'adénine (Tableau 4-18), on peut néanmoins raisonnablement conclure que :

- l'absorption vers $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ est due à des vibrations d'élongation N-H d'amines primaires ($-NH_2$) ou secondaires ($-NH-$) (N.B. : l'hypothèse qu'il s'agisse de la vibration de la liaison O-H de glace d'eau est écartée pour les raisons évoquées au paragraphe précédent) et que
- l'absorption vers $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et jusqu'à 1300 cm^{-1} est due
 - à des vibrations de déformation N-H d'amines primaires ($-NH_2$) pour le domaine le plus intense autour de 1670 cm^{-1} et
 - à des vibrations d'élongation C=C et C=N entre 1600 et 1300 cm^{-1} .

Cette première analyse qualitative des spectres infrarouge nous permet donc de conclure à la formation d'un photoproduit solide de l'adénine constitué de fonctions amines primaires ($-NH_2$), isonitriles ($R-N\equiv C$) et/ou à nitriles ($R-C\equiv N$) impliquées dans un système conjugué étendu (de type $-C=C-C=N-$).

L'analyse quantitative des spectres infrarouges, via le suivi de l'intensité des bandes d'absorption de l'adénine, apporte des informations complémentaires quant à l'évolution de la structure de l'adénine sous l'effet du rayonnement UV. La Figure 4-24 indique que les bandes qui diminuent le plus fortement sont celles relatives aux liaisons C=C et C=N du cycle pyrimidique (en vert clair). Cette diminution est plus lente pour les liaisons C=N du cycle imidazole (label m, en vert foncé). Cela indiquerait que la

formation du photoproduit passe par une ouverture préférentielle du cycle pyrimidique. Les bandes qui montrent la seconde plus forte diminution sont celles des liaisons C–H (en bleu), ce qui indiquerait la substitution de ces hydrogènes dans la structure de l'adénine. Enfin, on constate une légère augmentation de certaines bandes relatives au groupement amine (absorption vers 3600-3000 cm^{-1} et labels a et l) tandis que d'autres voient leur intensité diminuer (labels b et g Figure 4-24) mais leur largeur fortement augmenter (labels b et g Figure 4-22 et Figure 4-23), certainement en raison de la diversité des environnements impliquant des liaisons hydrogène avec l'amine. Il est donc difficile de conclure quant à l'augmentation ou à la diminution du nombre de groupements amines dans l'échantillon.

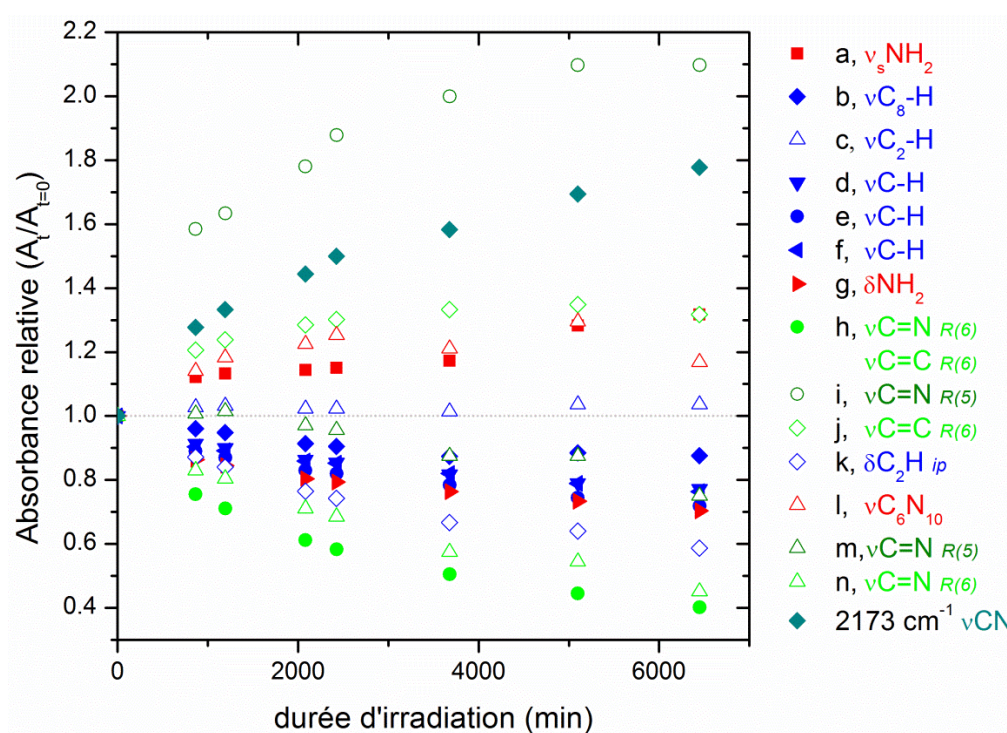


Figure 4-24 : Absorbances relatives ($A_t/A_{t=0}$) des bandes d'absorption dans le domaine infrarouge de l'adénine et de ses photoproduits en fonction du temps d'irradiation. Les labels et les numérotations des atomes renvoient aux attributions effectuées au Tableau 4-18. Les symboles vides indiquent des bandes infrarouges situées à des longueurs d'onde pour lesquelles une augmentation de l'absorbance non spécifique est observée (cf. Figure 4-22 et Figure 4-23).

La Figure 4-25 présente l'abondance relative de l'adénine en fonction du temps d'irradiation, déduite de l'évolution de l'aire de la bande à 1603 cm^{-1} (label h, Tableau 4-18 et sur les figures) car celle-ci présente la décroissance la plus rapide (cf. Figure 4-24). On note que les données expérimentales ne sont pas en accord avec une loi cinétique d'ordre 1 ($y = e^{-Jt}$, courbe rouge, coefficient de corrélation $R^2 = 0,85$). La vitesse de photodécomposition de l'adénine diminue plus vite qu'une exponentielle décroissante classique. Ce comportement est unique à l'adénine et n'est pas observé pour les autres

molécules étudiées. Cette cinétique d'évolution est très certainement due à l'apparition du photoproduit qui pourrait avoir un effet photoprotecteur en absorbant le rayonnement UV en surface de l'échantillon, protégeant ainsi les molécules d'adénine situées en dessous (cf. paragraphe suivant et Figure 4-27). L'ajout d'un terme « $a(1-e^{-J_1t})$ » au dénominateur permet de prendre en compte la diminution de vitesse due à la photoprotection (Bernstein *et al.*, 2004) et améliore significativement la corrélation avec les données expérimentales (coefficient de corrélation $R^2 = 0,97$). Une corrélation encore meilleure (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9998$) est obtenue en ajoutant deux exponentielles décroissantes au dénominateur « $a(1-e^{-J_1t})+b(1-e^{-J_2t})$ » modélisant l'augmentation de la photoprotection suite à la production d'un autre composé photoprotecteur à partir du photoproduit primaire (cf. modèle 1, Figure 4-26). D'autre part, cette cinétique d'évolution de l'adénine est également correctement décrite par une somme de deux exponentielles décroissantes ($y = a.e^{-J_1t} + b.e^{-J_2t}$, coefficient de corrélation $R^2 = 0,9994$) (cf. modèle 2, Figure 4-26). Ce modèle indique que l'adénine subirait plusieurs processus de photodécomposition différents, ou bien un processus unique mais à des vitesses différentes. Ainsi, ce modèle pourrait également être compatible avec un effet d'écrantage du photoproduit : le processus de photodécomposition de l'adénine se déroulant plus rapidement dans les zones proches de la surface du dépôt, et plus lentement dans les zones plus profondes situées sous le photoproduit.

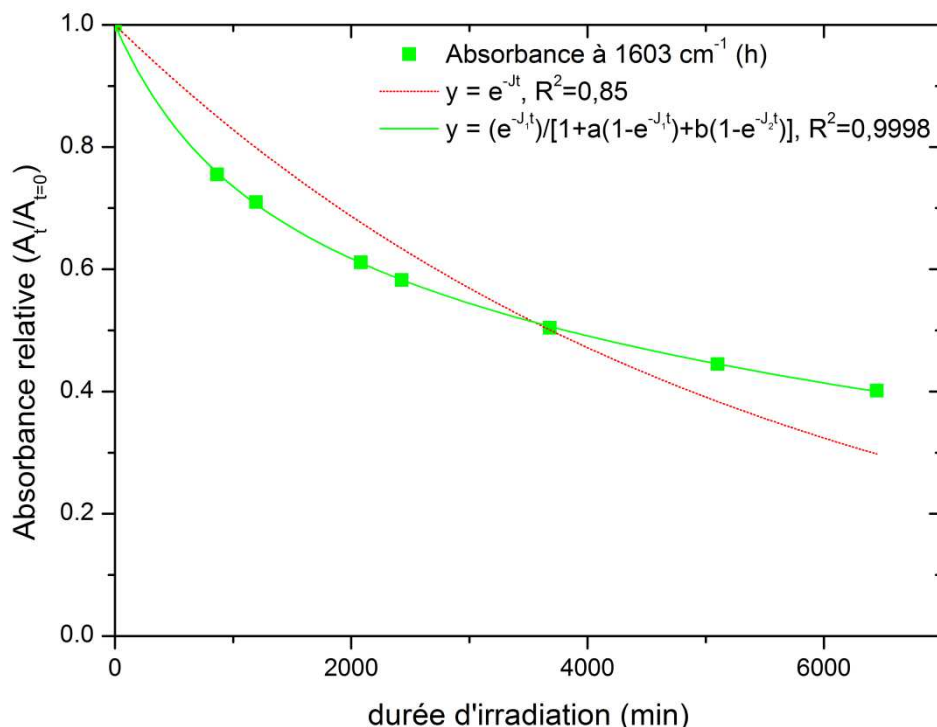


Figure 4-25 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative de l'adénine en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. Un modèle prenant en compte l'effet photoprotecteur de produits apparaissant durant la simulation (via l'ajout d'exponentielles au dénominateur, courbe verte) est en meilleur accord avec les données expérimentales qu'un modèle obéissant à une loi cinétique d'ordre 1 classique (courbe rouge).

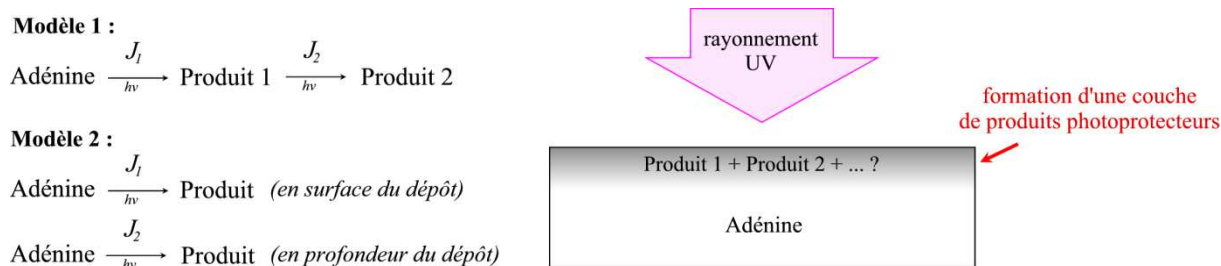


Figure 4-26 : Schéma détaillant un modèle qui pourrait expliquer la cinétique d'évolution de l'adénine sous UV observée Figure 4-25.

Les paramètres cinétiques déterminés à partir de ces données sont présentés et discutés dans le paragraphe suivant page 201.

Résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible ex situ

Outre les spectres infrarouges acquis au cours de la simulation, les données obtenues dans l'UV-Visible sur le résidu après simulation viennent confirmer la formation probable d'un produit photoprotecteur.

Les spectres ultraviolets Figure 4-27 montrent que le résidu obtenu après simulation possède une absorbance plus élevée de 30% en moyenne (entre 190 et 300 nm) comparé à l'échantillon d'adénine avant simulation. La nette augmentation de l'absorbance de la bande à 208 nm, toujours aussi bien définie, indique que cette hausse d'absorption ne peut pas être attribuée à une augmentation de la diffusion, mais bien à la production d'un composé absorbant à ces longueurs d'onde.

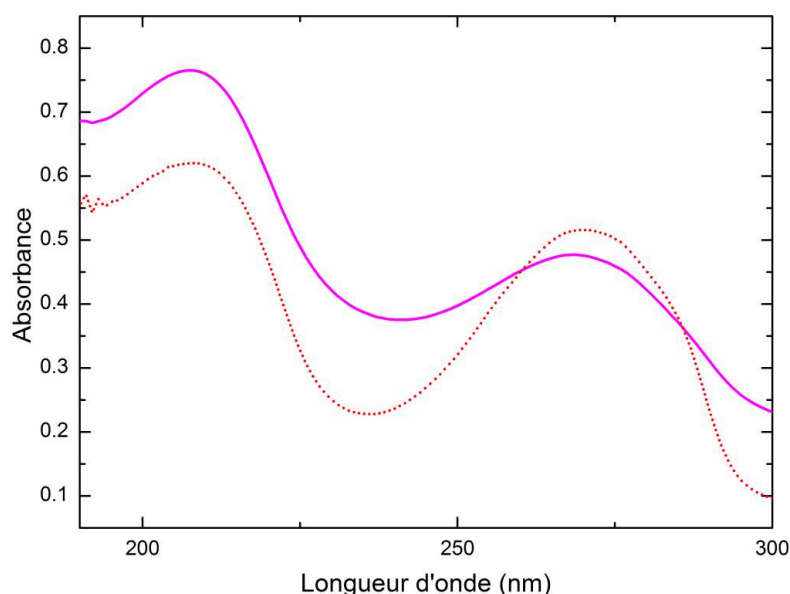


Figure 4-27 : Spectre ultraviolet en absorbance d'un dépôt d'adénine avant (pointillés rouge) et après (en violet) irradiation UV.

D'autre part, le résidu obtenu après simulation sur un échantillon d'adénine constitué de cristaux blancs possède une coloration beige-jaune (cf. Figure 4-28). L'apparition de cette coloration de l'échantillon pourrait indiquer la formation d'un système conjugué étendu, possédant un maximum d'absorption dans le visible. Notons que cela est en accord avec les augmentations d'absorption observées dans le domaine infrarouge, pouvant correspondre à des nitriles impliqués dans un système conjugué étendu (cf. Tableau 4-20), et aux groupements C=C et C=N (cf. Figure 4-23).

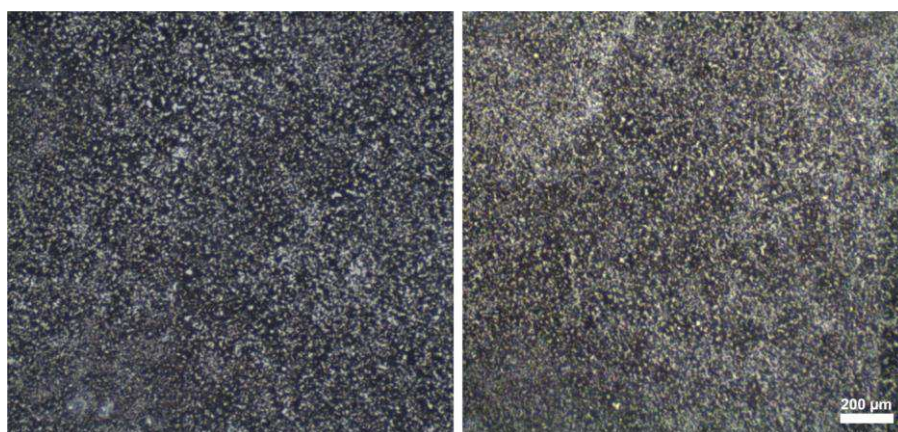


Figure 4-28 : Photographies à la loupe binoculaire de la surface d'un échantillon d'adénine pure avant simulation (à gauche) et après simulation (à droite). Les cristaux d'adénine, initialement blancs, ont une teinte beige-jaune dans le résidu. N.B. : l'échantillon présenté ici n'a pas été préparé par sublimation mais par évaporation d'une solution d'adénine afin de mieux voir ce changement de couleur.

Notons enfin qu'une analyse du résidu par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) n'a pas permis de détecter les composés solides détectés en spectroscopie infrarouge (cf. annexe H). Le protocole d'analyse utilisé (cf. § 3.4.6) n'était probablement pas adapté pour extraire et/ou détecter ces composés.

4.1.5.3. Discussion des résultats de l'exposition directe de l'adénine au rayonnement UV

Un photoproduit protecteur

Les résultats obtenus lors de l'exposition directe de l'adénine aux radiations UV simulées de la surface de Mars montrent clairement la production d'un photoproduit solide. Ce photoproduit serait probablement formé via un mécanisme impliquant l'ouverture du cycle pyrimidique et la substitution des liaisons C-H. Il serait constitué de fonctions amines primaires ($-NH_2$), isonitriles ($R-N\equiv C$) et/ou à nitriles ($R-C\equiv N$)

impliquées dans un système conjugué étendu (de type $-C=C-C=N-$) lui donnant une coloration beige-jaune. Ce photoproduit absorbant fortement dans le domaine UV induit une photoprotection des molécules d'adénine résiduelles, ralentissant leur cinétique d'évolution. Les données en notre possession ne nous permettent pas de proposer une structure type de ce photoproduit. Néanmoins, il est probable qu'il s'agisse d'une molécule de masse plus élevée que l'adénine (du fait du système conjugué étendu, absorbant dans le visible) voire d'une macromolécule de type hétéropolymère, ce qui expliquerait la capacité photoprotectrice observée (via une dissipation aisée de l'énergie des photons absorbés dans la structure macromoléculaire).

En particulier, il est intéressant de noter que les hétéropolymères de HCN partagent des propriétés similaires avec le photoproduit de l'adénine :

- une forte absorption dans l'UV : le coefficient d'absorption α de poly-HCN est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} à 200 nm (Khare *et al.*, 1994),
- des absorptions dans le domaine infrarouge semblables à celles du photoproduit (cf. Figure 4-29). Toutefois les liaisons C–H sont probablement absentes ou minoritaires dans le photoproduit de l'adénine et la bande νCN est décalée vers les faibles nombres d'onde par rapport aux hétéropolymères CN_x (Gerakines *et al.*, 2004; Imanaka *et al.*, 2004; Khare *et al.*, 1994; Mutsukura et Akita, 1999).

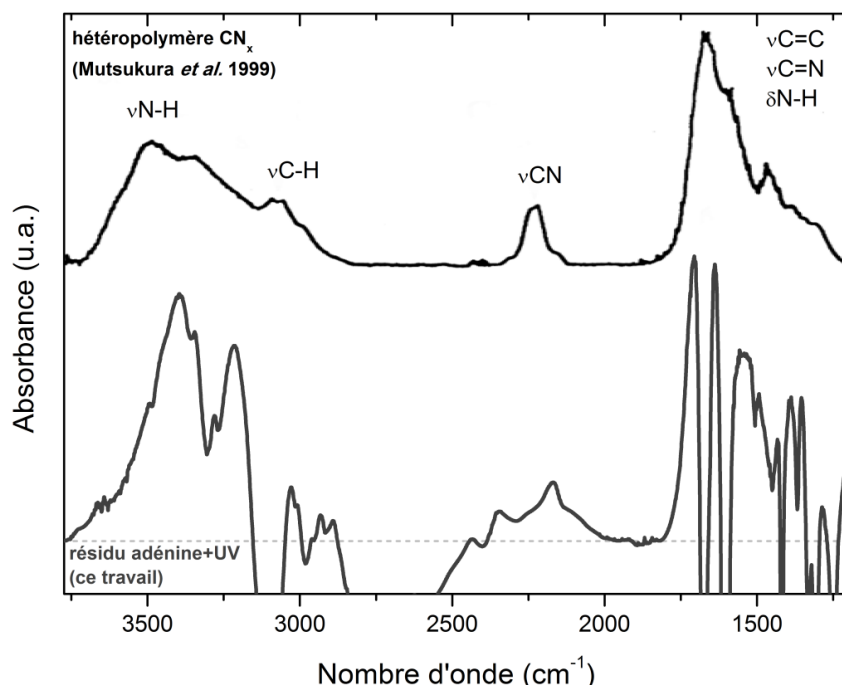


Figure 4-29 : Comparaison des spectres infrarouges d'un hétéropolymère CN_x obtenu par décharge électrique dans un mélange $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (10:90) (Mutsukura et Akita, 1999) (spectre noir) et du résidu de l'échantillon d'adénine soumis aux UV dans le dispositif MOMIE (spectre gris). Le spectre gris est le résultat de la soustraction du spectre en absorbance acquis à la fin de la simulation et à 0 min.

Temps de vie de l'adénine à la surface de Mars

Contrairement aux autres molécules étudiées, la cinétique d'évolution de l'adénine ne suit pas une loi d'ordre 1 (cf. Figure 4-25). La Figure 4-30 montre l'évolution de trois échantillons d'adénine d'épaisseur différentes (100 ± 3 nm, 70 ± 32 nm et 27 ± 32 nm) sous irradiation UV. La cinétique d'évolution de ces dépôts, même les plus fins, correspond à une décroissance exponentielle ralentie par l'augmentation des produits ayant un effet photoprotecteur au cours de la simulation (cf. Figure 4-26 et paragraphe ci-dessus).

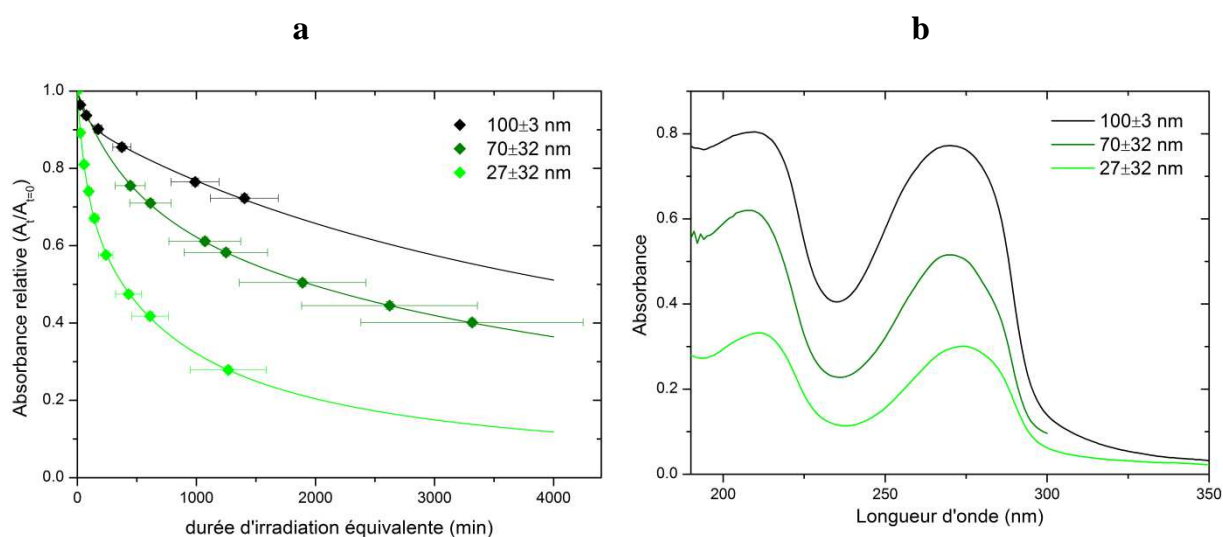


Figure 4-30 : (a) Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative en fonction du temps d'irradiation de trois échantillons d'adénine d'épaisseurs différentes exposés aux UV dans le dispositif de simulation MOMIE. Les points expérimentaux sont approximés par un modèle prenant en compte l'effet photoprotecteur de produits apparaissant durant la simulation (cf. page 197 et Figure 4-26). (b) Spectres d'absorption dans l'UV de ces trois échantillons avant leur introduction dans le réacteur de simulation.

Les temps de demi-vie extrapolés sur Mars déterminés à partir de ces données, présentés Tableau 4-21, correspondent au temps au bout duquel 50% de la quantité initiale d'adénine sont consommés. Comme la fonction mathématique dont ils sont issus n'est pas une exponentielle décroissante, ils doivent plutôt être considérés comme des « pseudo temps de demi-vie ». Ces valeurs sont données à titre de comparaison avec les temps de vie des autres molécules suivant une cinétique d'ordre 1. La Figure 4-30a et le Tableau 4-21 montrent une dépendance très marquée du temps de demi-vie de l'adénine à l'épaisseur initiale de l'échantillon. Cette dépendance avait également été constatée pour la glycine et l'urée (cf. paragraphes précédents), mais est beaucoup plus importante pour l'adénine. Cela pourrait être dû à la section efficace de l'adénine (cf. Figure 4-30b), plus grande que pour la glycine et l'urée et/ou à l'effet photoprotecteur des produits formés.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Constante de photolyse J (s ⁻¹)	Temps de demi-vie t _{1/2} (h)	Intervalle d'incertitude ± (%)
Adénine	310112	27±32	non déterminée	380	78
	170412	70±32		1910	78
	240112	100±3		4420	78

Tableau 4-21 : Temps de demi-vie t_{1/2} des échantillons d'adénine pur exposés au flux UV maximal de la surface de Mars (cf. § 3.3.5.3 et Patel *et al.* (2002)). L'intervalle d'incertitude à appliquer aux valeurs de t_{1/2} est lié à l'incertitude sur le flux UV reçus par les échantillons au cours des simulations (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur.

Le calcul du rendement quantique de photodissociation de l'adénine a été déterminé pour toutes les expériences réalisées et les résultats sont présentés dans le Tableau 4-22. Comme pour les molécules précédemment étudiées, on remarque que quelle que soit l'épaisseur initiale de l'échantillon, le résultat du rendement final calculé est compris dans la même gamme de valeurs, autour de 1×10^{-4} molécule photon⁻¹. La valeur moyenne du rendement quantique de photodissociation issue de ces mesures est de $1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$ molécule photon⁻¹.

Molécule	Expérience N°	Epaisseur (nm)	Nombre de photons incidents (N _{ph})		Nombre de molécules transformées (N _{mol})	Rendement (N _{mol} /N _{ph}) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Adénine	310112	27±32	$4,6 \pm 2,5 \times 10^{20}$	$1,6 \pm 0,6 \times 10^{20}$	$1,60 \pm 1,88 \times 10^{16}$	$8,2 \pm 27 \times 10^{-5}$
	170412	70±32	$1,2 \pm 0,7 \times 10^{21}$	$4,1 \pm 1,6 \times 10^{20}$	$3,40 \pm 1,60 \times 10^{16}$	$1,1 \pm 1,0 \times 10^{-4}$
	240112	100±3	$5,4 \pm 3,0 \times 10^{20}$	$1,7 \pm 0,5 \times 10^{20}$	$2,2 \pm 0,2 \times 10^{16}$	$1,1 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
	180912	~1300	$3,1 \pm 1,7 \times 10^{21}$	$1,0 \pm 0,1 \times 10^{21}$	$1,2 \pm 0,4 \times 10^{16}$	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$

Tableau 4-22 : Estimation du rendement quantique de photodissociation de l'adénine entre 200 et 250 nm. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe D pour les détails concernant les mesures d'épaisseur et annexe G.3 pour le calcul du rendement.

4.1.6. Bilan : implications pour les molécules directement exposées au rayonnement UV atteignant la surface de Mars

Les expériences de simulation de l'évolution de molécules organiques exposées au flux UV dans les conditions de la surface de Mars ont permis de déterminer des données à la fois sur leur cinétique d'évolution et leurs photoproduits. Le bilan de ces résultats et leurs implications dans le contexte de la surface de Mars sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.1.6.1. *Cinétique d'évolution et rendements de photodissociation*

Constantes de photolyse et temps de demi-vie moléculaires

L'un des objectifs de ce travail expérimental était de déterminer les constantes de photolyse J et les temps de demi-vie $t_{1/2}$ des molécules exposées au flux UV de la surface de Mars. La détermination de ces grandeurs moléculaires nécessite de réaliser des expériences sur des dépôts optiquement fins (cf. annexe G). Cela a été techniquement possible pour certaines molécules (glycine, urée) mais pas pour d'autres (adénine, trianhydride mellitique et chrysène). Les expériences menées ont montré que les grandeurs J et $t_{1/2}$ déterminées expérimentalement dépendent fortement de l'épaisseur de l'échantillon, y compris pour les échantillons de glycine et d'urée (cf. Tableau 4-3 et Tableau 4-8). Sont donc présentées au Tableau 4-23 les constantes de photolyse J et les temps de demi-vie $t_{1/2}$ obtenus via les expériences réalisées sur les dépôts les plus fins pour chaque molécule. Ces données doivent être considérées comme des limites inférieures, dans le cas des constantes de photolyse, ou des limites supérieures, dans le cas des temps de demi-vie, des grandeurs moléculaires.

Les temps de demi-vie déterminés, de l'ordre de 10^2 à 10^3 heures sous exposition constante au flux ultraviolet le plus extrême modélisé à la surface de Mars¹¹, montrent que ces molécules évoluent vers d'autres structures chimiques (gaz, ou solides, cf. § 4.1.6.2) à des échelles de temps très courtes à l'échelle géologique sous l'effet du rayonnement UV. En prenant en compte la succession des jours et des nuits, on peut estimer que ces temps de demi-vie sont de l'ordre de grandeur de quelques mois à la surface de Mars.

¹¹ Flux UV entre 200 et 250 nm reçu à l'équateur et à midi durant l'été de l'hémisphère nord ($L_s = 70^\circ$) pour une faible concentration en aérosol ($\tau = 0,1$), modélisé par Patel *et al.* (2002) (cf. § 3.3.5).

Molécule	Expérience N°	Épaisseur (nm)	Constante de photolyse J (s ⁻¹)	Temps de demi-vie t _{1/2} (h)	Intervalle d'incertitude ± (%)
Glycine	070912	295±19	$1,4 \times 10^{-6}$	310	75
Urée	141211	119±257	$1,5 \times 10^{-6}$	320	77
Adénine	310112	27±32	non déterminée	380	78
Trianhydride d'acide mellitique	060312	33±70	$6,0 \times 10^{-7}$	780	77
Chrysène	140212	35±7	$3,7 \times 10^{-7}$	1280	77

Tableau 4-23 : Bilan des temps de demi-vie des molécules exposées au flux UV simulé de la surface de Mars. Il ne s'agit pas de temps de demi-vie moléculaires car des dépôts plus fins donneront probablement des valeurs plus faibles (cf. texte). L'intervalle d'incertitude sur J et t_{1/2} est lié à l'incertitude sur l'extrapolation du flux UV reçus par les échantillons au flux UV maximal à la surface de Mars modélisé par Patel *et al.* (2002) (cf. § 3.3.5).

Bien qu'il s'agisse de limites supérieures des données moléculaires, les temps de demi-vie calculés indiquent néanmoins que les molécules évoluent plus ou moins rapidement sous l'effet du rayonnement UV en fonction de leur structure. Les molécules possédant un caractère aromatique (chrysène, trianhydride d'acide mellitique et adénine) ont des temps de demi-vie significativement plus long que celles qui ne possèdent pas d'aromaticité (glycine et urée). Cette différence est presque d'un ordre de grandeur dans le cas du chrysène et du trianhydride d'acide mellitique, mais il est moins marqué pour l'adénine qui, bien que possédant un caractère aromatique, se transforme rapidement sous l'effet des radiations UV.

Temps de demi-vie de couches de matière organique à la surface de Mars

La dépendance du temps de vie des échantillons moléculaires étudiés en fonction de leur épaisseur, si elle rend difficile la détermination de grandeurs moléculaires, présente toutefois un intérêt dans le cadre de l'évolution de dépôts de matière organique exposés aux UV à la surface de Mars. En effet, des molécules organiques pourraient bien avoir été apportées ou synthétisées à la surface de Mars sous forme de couche solide entourant des grains minéraux (cf. § 2.3.1, et Figure 2-11, page 55). Flynn *et al.* (2003) ont montré que les micrométéorites (IDPs) contiennent de la matière organique solide sous la forme de couches de 50 à 200 nm d'épaisseur autour de grains minéraux ou de

jonctions entre les grains jusqu'à une épaisseur de l'ordre du micromètre. Par ailleurs, l'érosion de zones évaporitiques ou hydrothermales ayant pu concentrer localement des molécules organiques sur Mars pourraient aussi produire de telles couches de matière organique. Quel serait alors le temps de vie de ces couches organiques exposées aux UV de la surface de Mars ?

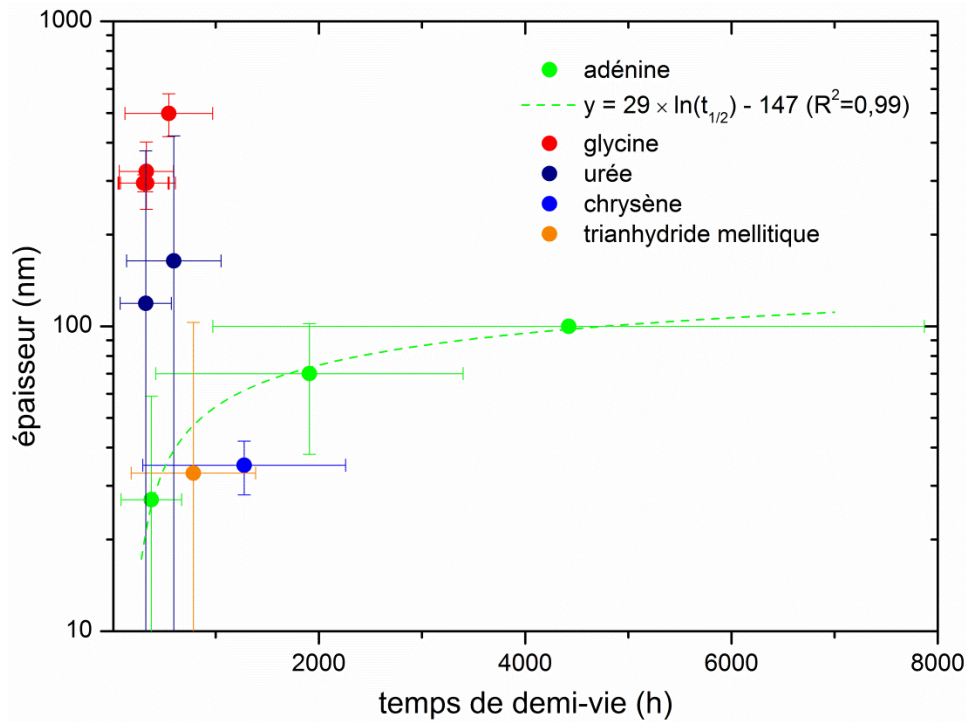


Figure 4-31 : Dépendance du temps de demi-vie en fonction de l'épaisseur des couches de molécules organiques.

La Figure 4-31 présente l'épaisseur initiale des échantillons de molécules organiques exposés aux UV en fonction de leur temps de vie extrapolé à la surface de Mars. On distingue sur cette figure :

- les molécules non-aromatiques (glycine et urée) pour lesquelles des dépôts de 100 à 500 nm d'épaisseur sont consommés de moitié en moins de 1000 heures,
- les molécules aromatiques (chrysène, trianhydride d'acide mellitique et chrysène), pour lesquelles des dépôts d'épaisseurs comprises entre 30 et 100 nm ont des temps de demi-vie de plus de 1000 heures.

Peut-on extrapoler ces données d'épaisseur pour des temps beaucoup plus longs, correspondant à des échelles de temps géologiques ? La tendance obtenue Figure 4-31 pour la glycine et l'urée indique qu'une couche d'épaisseur de l'ordre du micromètre serait rapidement photolysée. Des couches de molécules comme la glycine et l'urée ne

peuvent donc pas prétendre à une stabilité sur le long terme. En revanche, les points correspondant aux expériences effectuées avec l'adénine décrivent une tendance favorable à la préservation de couches d'adénine à des échelles de temps beaucoup plus longues. Pour cette molécule, trois échantillons d'épaisseur différentes (100 ± 3 nm, 70 ± 32 nm et 27 ± 32 nm) ont donné des temps de demi-vie qui diffèrent significativement. La formation rapide d'un produit ayant une action photoprotectrice a été mise en évidence (cf. paragraphe 4.1.5.3, page 199). On peut ainsi suspecter que la formation d'une gangue de matériau photoprotecteur semblable à celui formé en présence d'adénine pourrait protéger les couches de matière organique sur le long terme. Les points expérimentaux correspondant aux expériences faites sur l'adénine peuvent être extrapolés par une fonction logarithme népérien (cf. Figure 4-31) avec un coefficient de corrélation satisfaisant ($R^2 = 0,99$). L'extrapolation de cette fonction sur le très long terme, jusqu'à 3 milliards d'années (en années terrestres), est présentée Figure 4-32.

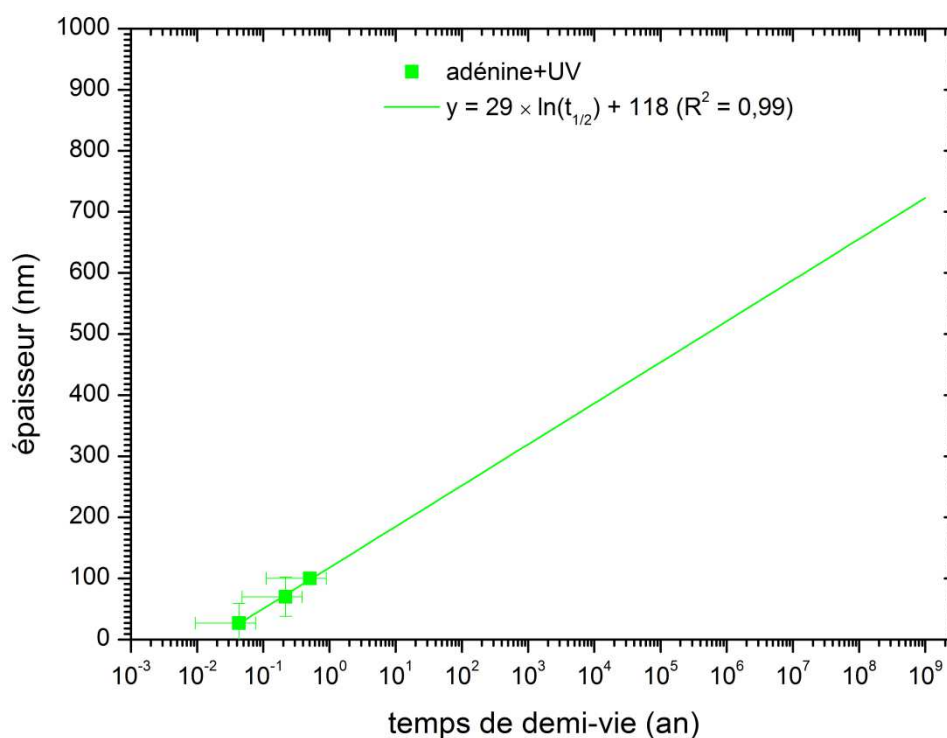


Figure 4-32 : Extrapolation sur le très long terme de la tendance suivie par les points correspondant au temps de demi-vie de trois couches d'adénine d'épaisseurs différentes (cf. Figure 4-31).

La droite de tendance présentée Figure 4-32 donne un temps de demi-vie d'un million d'années pour un échantillon de 550 ± 32 nm d'épaisseur, et de 3 milliards d'années pour un échantillon d'environ 784 ± 32 nm d'épaisseur. Les valeurs issues d'une telle extrapolation forcée sont bien sûr à considérer comme étant entachées d'une grande incertitude. Néanmoins elles montrent la possibilité que pourraient avoir des dépôts de

molécules organiques particulières telles que l'adénine à être photostables sur le très long terme vis-à-vis du rayonnement UV de la surface de Mars. La validité de cette extrapolation pourrait être vérifiée ou infirmée par la conduite d'expériences de simulation sur des échantillons d'adénine d'épaisseur supérieure à 100 nm et par un travail théorique sur la cinétique de photolyse de couches organiques. Une ébauche de ce travail théorique est présentée en annexe G et la cinétique d'évolution d'un dépôt épais (~1300 nm) d'adénine étudié au paragraphe 4.2.4 (voir pages 202 et 226) semble montrer une tendance vers une valeur d'équilibre sur le long terme.

Une stabilité du même ordre que pour l'adénine pourrait-elle être attendue pour des couches de chrysène ou de trianhydride mellitique ? La Figure 4-31 indique que pour des épaisseurs de 30 à 40 nm, des couches de chrysène et de trianhydride d'acide mellitique possèdent des temps de demi-vie plus longs que des couches d'adénine. Mais l'absence de production de produits solides photoprotecteurs lors de l'évolution du chrysène ou du trianhydride d'acide mellitique pourrait indiquer qu'ils ont moins de chance de tendre vers une stabilité sur le long terme qu'une couche d'adénine qui voit sa photoprotection augmenter avec le temps d'irradiation. En revanche, une tendance similaire à celle observée pour l'adénine pourrait également être obtenue pour l'acide mellitique dont l'évolution sous irradiation UV montre la production d'un hétéropolymère d'anhydride mellitique ayant un effet photoprotecteur (Archer, 2010; Stalport *et al.*, 2009).

Enfin, notons que dans l'environnement de la surface de Mars, les couches de matière organique solide (dans les micrométéorites ou autres) seraient plus vraisemblablement constituées d'un mélange complexe de molécules organiques, et non de couches mono-moléculaires (cf. § 2.3.1). Dans le cadre de l'évolution de ces mélanges, on peut suspecter que la présence ou la production d'une couche de composés photoprotecteurs préserverait des molécules situées plus en profondeur dans la couche, telles que la glycine ou l'urée, sur des temps beaucoup plus longs que si elles étaient directement exposées au flux UV. L'évolution de mélanges pourrait également faire l'objet d'un travail de modélisation théorique dont le principe est présenté en annexe G.

Rendements quantiques de photodissociation

Les rendements quantiques de photodissociation (entre 200 et 250 nm) calculés à l'issue des expériences d'exposition de molécules pures au seul flux UV sont présentés Figure 4-33. Ces rendements indiquent la probabilité qu'une molécule se dissocie sous l'effet d'un photon incident. Notons que les calculs ont été effectués en prenant en compte le nombre total de photons envoyés sur les échantillons au cours des simulations (photons incidents) et non le nombre de photons ayant été absorbés par le dépôt au cours des simulations. La détermination de cette dernière donnée nécessiterait en effet de prendre en

compte l'évolution de l'absorption UV du dépôt au cours de sa transformation, ce qui requerrait une modélisation numérique (cf. annexe G.3). Par rapport à des valeurs de rendement qui auraient été calculées en prenant en compte le nombre de photons absorbés, les valeurs présentées Figure 4-33 sont probablement sous-estimées. Cependant les valeurs de rendement calculées pour deux échantillons de la même molécule mais d'épaisseurs différentes ne montrent pas de variation significative (cf. tableaux présentant les rendements calculés après chaque expérience aux paragraphes précédents). C'est pour cette raison que contrairement aux valeurs des temps de demi-vie présentées au Tableau 4-23, nous considérons les valeurs des rendements Figure 4-33 comme plus représentatives de valeurs moléculaires.

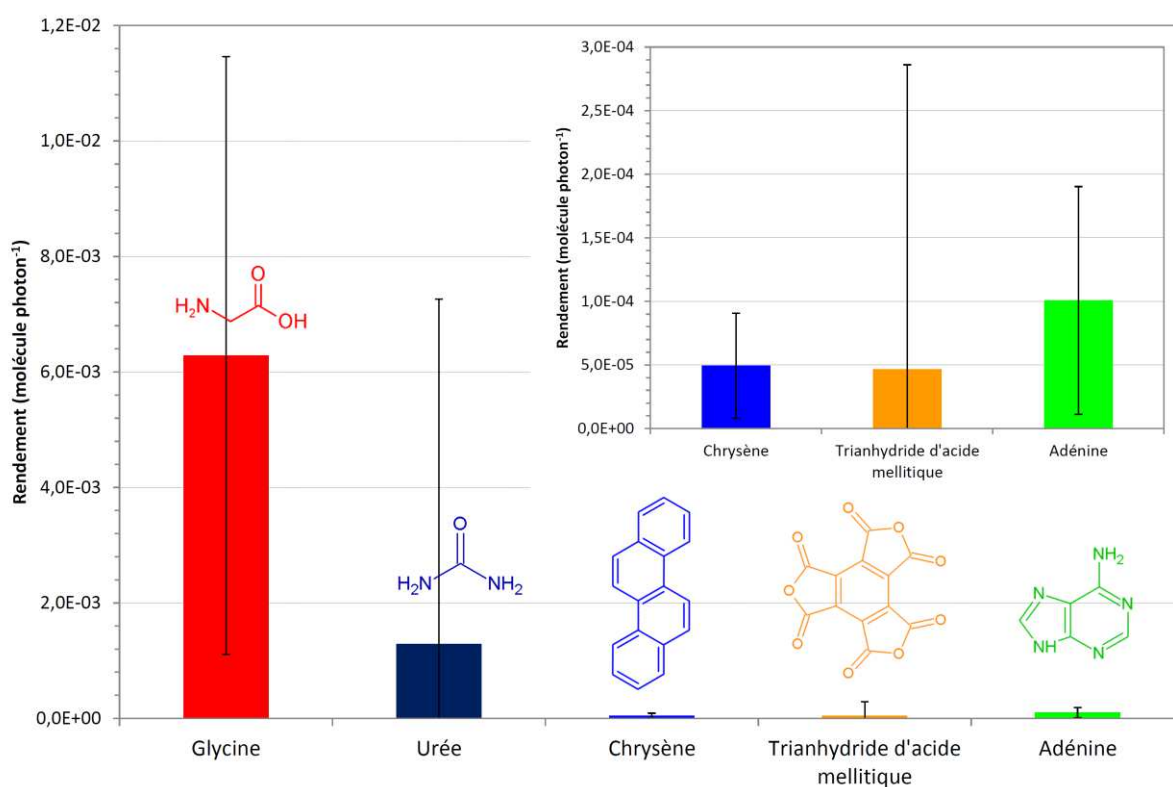


Figure 4-33 : Rendements quantiques de photodissociation entre 200 et 250 nm (Nombre de molécules transformées / Nombre de photons incidents) calculés à l'issue des expériences d'exposition de molécules pures au seul flux UV (cf. annexe G.3).

La Figure 4-33 indique donc la susceptibilité de chaque molécule étudiée au rayonnement ultraviolet de la surface de Mars et permet d'évaluer quelle structure moléculaire est la plus résistante aux UV. On constate que la glycine est la molécule qui possède le rendement le plus élevé ($6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$ molécule photon⁻¹), avec l'urée dont la valeur du rendement est incertaine du fait de l'incertitude liée à la mesure de l'épaisseur des dépôts, mais qui est du même ordre de grandeur que celle de la glycine (moins de 7,2

$\times 10^{-3}$ molécule photon⁻¹ avec une valeur probablement autour de $1,3 \times 10^{-3}$ molécule photon⁻¹). Le chrysène, le trianhydride d'acide mellitique et l'adénine possèdent des rendements inférieurs d'un à deux ordres de grandeurs à ceux de la glycine et de l'urée. Cette différence frappante est certainement due au caractère aromatique de ces molécules : la facilité de délocalisation des électrons au sein de leur structure leur permet de dissiper l'énergie d'un photon absorbé par une multitude de voies de désexcitation autres que la dissociation de liaisons (cf. § 2.4.2). Le rendement quantique de photodissociation de l'adénine est de $1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$ molécule photon⁻¹. Le rendement du trianhydride d'acide mellitique est incertain : il pourrait être du même ordre que celui de l'adénine, ou plus bas (moins de $2,9 \times 10^{-4}$ molécule photon⁻¹ avec une valeur probablement autour de $4,7 \times 10^{-5}$ molécule photon⁻¹). Quant au chrysène, qui possède un système conjugué plus étendu que l'anhydride mellitique et l'adénine avec 4 cycles benzéniques accolés, son rendement est un ordre de grandeur plus faible avec une valeur de $4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$ molécule photon⁻¹. Ces données indiquent que parmi les molécules potentiellement présentes à la surface de Mars, les hydrocarbures polycycliques aromatiques –ou des structures moléculaires proches– présenteraient une stabilité accrue vis-à-vis du rayonnement UV. Il est intéressant de noter que ces molécules font partie de celles délivrées en plus grand nombre (en masse) par le flux météoritique à la surface de Mars (cf. § 2.3.1).

Afin d'estimer la quantité de matière organique potentiellement présente actuellement à l'équilibre à la surface de Mars, il est nécessaire de prendre en compte à la fois les sources (flux météoritique etc.) et les puits (impact du rayonnement UV, des oxydants etc.) de matière organique. Entre autres paramètres, il faut aussi prendre en compte la variation du flux UV en fonction du temps (cycle diurne, saisons) et de la latitude. La prise en compte de tous ces paramètres peut être réalisée à l'aide d'un modèle numérique. Les rendements quantiques de photodissociation, grandeurs indépendantes du flux de photons (contrairement aux constantes de photolyse *J*), sont des données d'entrée clés dans ce type de modèle. Un tel modèle a été réalisé récemment par Moores et Schuerger (2012) pour évaluer l'évolution de la matière organique contenue dans les micrométéorites (IDPs) atteignant la surface de Mars. Ces auteurs ont utilisé comme donnée d'entrée de leur modèle le rendement quantique de photodissociation de la glycine déterminé par Stoker et Bullock (1997). Or, comme nous l'évoquions au paragraphe 4.1.1.3 (page 165) la valeur déterminée par Stoker et Bullock (1997) ($1,5 \pm 1,0 \times 10^{-6}$ molécule photon⁻¹) est inférieure de trois ordres de grandeur à celle obtenue par ce travail ($6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$ molécule photon⁻¹). Calculée à partir de l'émission de méthane issue de la photodécomposition de la glycine, la grandeur déterminée par Stoker et Bullock (1997) doit être considérée comme une limite inférieure du rendement. La valeur déterminée par ce travail en est certainement plus proche (cf. discussion page 165). La prise en compte de cette nouvelle valeur pourrait significativement impacter les résultats du modèle, et

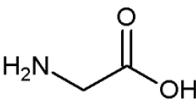
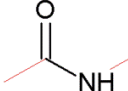
l'inclusion des rendements de divers types de molécules autres que la glycine pourrait venir enrichir ces résultats.

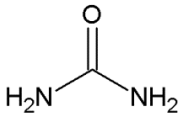
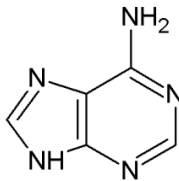
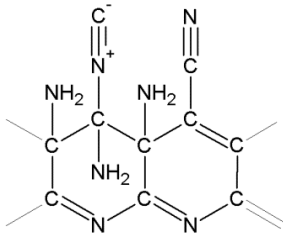
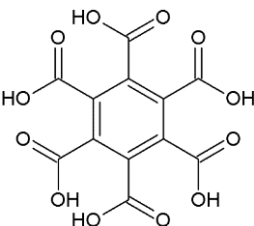
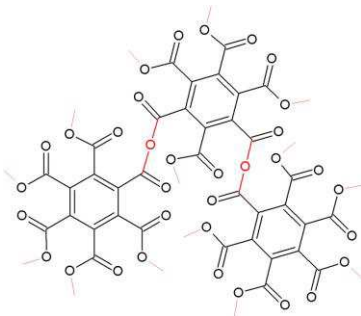
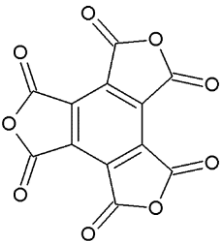
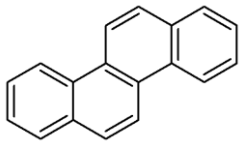
4.1.6.2. Photoproduits et évolution des structures moléculaires

Outre la détermination de paramètres cinétiques, les expériences de simulations ont également mis en évidence la transformation des structures moléculaires sous l'effet du rayonnement UV. Les temps de vie ou rendements de photodissociation évoqués précédemment traduisent la dissociation d'une molécule initiale suite à l'absorption d'un photon. Les fragments (ions, radicaux) produits suite à ces dissociations sont susceptibles de se réarranger ou de réagir rapidement avec leur environnement pour former de nouvelles molécules. Ces nouvelles molécules peuvent être des gaz ou des solides à 6 mbar et -55°C, identifiables par spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse ou analyse du résidu par CPG-SM. Le présent travail a permis la mise en place de tous ces outils d'analyse, mais dans l'état actuel du développement de l'expérience de simulation MOMIE, seule la spectroscopie infrarouge a pu apporter des informations sur les photoproduits.

Le Tableau 4-24 présente, pour les molécules étudiées, un bilan des photoproduits solides identifiés lors de ce travail et de photoproduits gazeux probablement produits au vue des données bibliographiques existantes. La nature de ces photoproduits indique vers quel type de structure moléculaire peuvent évoluer des molécules organiques apportées en abondance à la surface de Mars et constituent des cibles privilégiées à rechercher via les analyses menées par les sondes *in situ*.

Tableau 4-24 : Photoproduits solides ou gazeux dont la formation a été démontrée ou suspectée.
*photoproduits ayant un caractère aromatique et possédant des capacités de photoprotection.

Molécule initiale	Photoproduits
glycine	formation de liaison peptidique ?
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>UV (190-300 nm)</p> <p>→</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>+ H₂O + CH₄ + CO₂ + HCN + NH₃ ?</p>

urée		cyanate d'ammonium
	UV (190-300 nm) \longleftrightarrow énergie thermique	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}^- \quad \text{NH}_4^+$
adénine		dérivé CN_x avec système conjugué étendu*
	UV (190-300 nm) \longrightarrow	
acide mellitique		hétéropolymère d'anhydride mellitique*
	UV (190-300 nm) \longrightarrow	
trianhydride mellitique		pas de produit solide photostable
	UV (190-300 nm) \longrightarrow	$\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{composés volatiles ?}$
chrysène		pas de produit solide photostable
	UV (190-300 nm) \longrightarrow	$\text{CH}_4 + \text{composés volatiles ?}$

Les expériences de simulation ont montré que la glycine est principalement dissociée en produits gazeux qui n'ont pas pu être identifiés lors de cette étude mais dont les gaz majoritaires sont probablement CO_2 et HCN (produits par décarboxylation) (Ehrenfreund *et al.*, 2001a). Cette étude a néanmoins permis de détecter pour la première fois un photoproduit solide de la glycine. Il pourrait s'agir d'un polypeptide obtenu via la formation de liaison(s) peptidique(s) entre molécules de glycine voisines. L'abondance de ce photoproduit n'a pas montré de baisse à l'échelle de temps des simulations, ce qui pourrait indiquer une relative photorésistance par rapport à la glycine.

Malgré son abondance dans les météorites et ses nombreuses voies de synthèse, l'urée n'avait jamais été étudiée dans un contexte martien. Les résultats obtenus montrent qu'elle se dissocie rapidement en un sel de cyanate d'ammonium lorsqu'elle est exposée au flux UV dans des conditions représentatives de la surface de Mars. Lorsque l'irradiation est stoppée, une reformation de l'urée à partir du cyanate d'ammonium a été notée ce qui indique l'existence d'un équilibre entre ces deux composés. Cependant, le cyanate d'ammonium ne semble pas photostable.

L'objectif de ce travail était aussi de préciser l'évolution chimique de l'acide mellitique en conditions simulées de la surface de Mars. La molécule d'acide mellitique pourrait être un produit final issu de l'oxydation des composés aromatiques à la surface de Mars (Benner *et al.*, 2000). Exposée au rayonnement UV, cette molécule évolue vers la formation d'un composé photorésistant produit via déshydratation de l'acide mellitique (Archer, 2010; Stalport *et al.*, 2009). L'étude conduite dans le cadre de ce travail de thèse a montré que le produit d'une déshydratation intramoléculaire, le trianhydride d'acide mellitique, ne présentait pas de caractère photostable. Il apparaît donc plus probable que le composé photorésistant soit un hétéropolymère d'anhydride d'acide mellitique, produit via une déshydratation intermoléculaire de l'acide mellitique.

L'évolution du trianhydride d'acide mellitique soumis au rayonnement ultraviolet ne produit pas de résidu solide à -55°C et 6 mbar. C'est également ce que nous avons observé dans le cas du chrysène. Ces composés aromatiques présentent une stabilité accrue par rapport aux composés non aromatiques face aux ultraviolets (cf. Figure 4-33) mais leur photodissociation résulte probablement en la formation de gaz tels que CO , CO_2 ou CH_4 ou en composés plus lourds mais volatiles à -55°C et 6 mbar.

Enfin, nous avons montré que l'évolution de l'adénine sous irradiation UV simulée de la surface de Mars conduit à la formation d'un ou plusieurs produit(s) constitué(s) de fonctions amines primaires ($-\text{NH}_2$), isonitriles ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$) et/ou à nitriles ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) impliqués dans un système conjugué étendu (de type $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$). Ce(s) photoproduit(s) absorbant fortement dans l'UV (190-250 nm) induit une photoprotection des molécules d'adénine résiduelles, ralentissant leur cinétique d'évolution. La structure chimique de

ce(s) produit(s) pourrait être proche des hétéropolymères de HCN ou des tholins de Titan (la structure chimique proposée au Tableau 4-24 est inspirée de Völker (1960)).

Ces résultats expérimentaux permettent de dégager deux grandes voies d'évolution pour les structures moléculaires sous l'effet du rayonnement UV de la surface de Mars :

- soit une fragmentation en produits de plus faible masse moléculaire et la production de gaz pouvant être émis dans l'atmosphère de proche surface (CO_2 , CH_4) ou d'ions pouvant potentiellement interagir avec des surfaces minérales (cyanate d'ammonium),
- soit la formation de structures chimiques de masse plus élevée obtenues via polymérisation, qui pourraient être résistantes au rayonnement UV sur le long terme (polypeptide, hétéropolymère d'anhydride, dérivé CN_x conjugué).

Comme nous l'évoquions au chapitre 2, le rayonnement ultraviolet constitue probablement l'un des moteurs majeurs de l'évolution de la matière organique dans le régolithe martien. Les résultats présentés ci-dessus documentent l'évolution de molécules organiques pures directement exposées au flux UV, mais qu'en est-il lorsque ces mêmes molécules sont en interaction avec des surfaces minérales ? Le minéral pourrait en effet induire des phénomènes de photocatalyse, d'oxydation ou d'absorption des radiations UV qui pourraient avoir un impact sur l'évolution des molécules organiques. Quel est donc l'impact des minéraux sur les paramètres cinétiques et les produits des molécules étudiées ? Les minéraux ont-ils un effet catalytique sur l'évolution des molécules ? Conduisent-ils à la formation d'autres produits issus de processus d'oxydation ?

4.2. Evolution de molécules organiques en présence de nontronite en conditions de rayonnement UV, de température et de pression martiennes

4.2.1. Caractérisation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite

4.2.1.1. *Description des échantillons et processus attendus*

Les expériences de simulation de l'évolution de molécules organiques en présence de nontronite ont été effectuées grâce à des échantillons préparés de manière à optimiser l'interaction chimique entre les molécules et la surface. Le protocole de préparation de ces échantillons (décrit § 3.4.2.2) inclut une étape de mise en suspension de l'argile dans une solution aqueuse contenant la molécule organique à étudier. Pour cette raison, seules les molécules organiques solubles dans l'eau ont été étudiées en présence de nontronite : la glycine, l'urée et l'adénine.

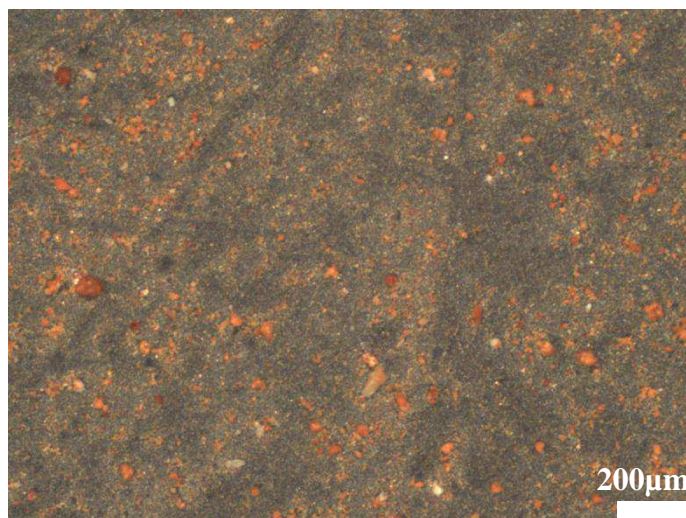


Figure 4-34 : Photographie à la loupe binoculaire de la surface d'un échantillon de glycine en présence de nontronite. Les grains de nontronite enrichis en Fe (III) apparaissent de couleur ocre et forment un continuum de tailles de 0 à 25 µm (les plus gros faisant en moyenne 10 à 15 µm).

Ces échantillons obtenus par évaporation/sédimentation de suspensions à $2,7 \times 10^{-2}$ mol de molécule par gramme de nontronite (cf. § 3.4.2.2) contiennent un nombre de molécules environ 10 fois supérieur à ceux préparés par sublimation/recondensation. Or,

les résultats présentés précédemment indiquent que les constantes de photolyse et les temps de demi-vie dépendent fortement du nombre de molécules dans l'échantillon (cf. paragraphe 4.1.6.1). Nous ne nous appuyons donc pas sur ces grandeurs pour comparer l'évolution des molécules avec et sans nontronite. En revanche, le rendement quantique de photodissociation, dont nous avons montré que la valeur était indépendante du nombre de molécules dans l'échantillon, permettra de faire cette comparaison.

La surface des échantillons, photographiée Figure 4-34, est constituée de grains de nontronite de couleur rouge-ocre en raison de la forte teneur en Fe^{3+} de cette argile. La molécule organique est présente autour et probablement à l'intérieur des grains (cf. annexe E), mais également entre les grains, sous forme d'une couche cristalline de moins de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les données topographiques obtenues via l'analyse de ces dépôts au microscope interférométrique, Figure 4-35, indiquent que les grains d'argile forment un continuum de tailles de 0 à $25\ \mu\text{m}$, les plus gros faisant en moyenne 10 à $15\ \mu\text{m}$. Ces grains sont responsables d'une absorption importante des radiations UV : la transmittance moyenne dans le domaine de longueurs d'onde 190-300 nm d'un dépôt de nontronite est de 35%.

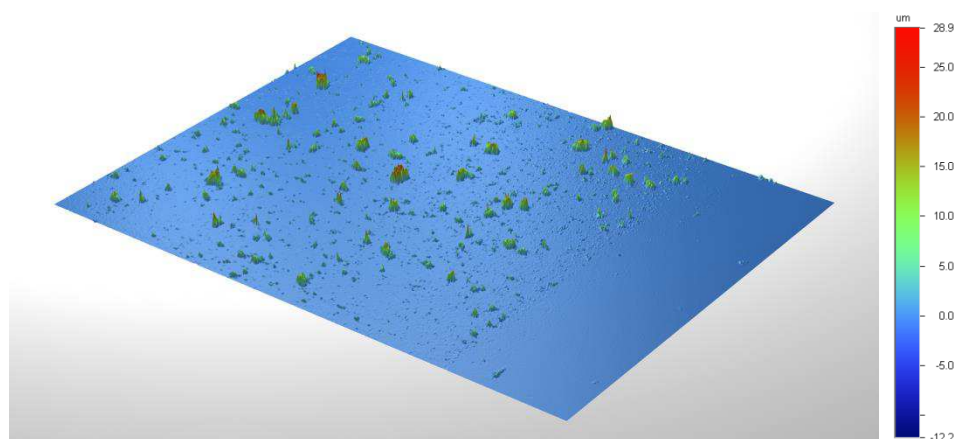


Figure 4-35 : Vue en trois dimensions de la surface d'un dépôt de glycine en présence de nontronite obtenue par microscopie interférométrique. La surface imagée fait $1,217 \times 0,926\ \text{mm}$. La zone située sur la droite a été excavée pour permettre la mesure de l'altitude 0 (surface de la fenêtre de MgF_2).

La Figure 4-36 indique que lors de son refroidissement à -55°C et 6 mbar dans le réacteur MOMIE, l'argile se recouvre de molécules d'eau physisorbées (visible au travers de la vibration d'élongation de la liaison O–H à $3250\ \text{cm}^{-1}$), provenant vraisemblablement de la vapeur d'eau présente sous forme de trace dans l'atmosphère du réacteur. La formation de ce film de molécules d'eau, en plus des groupements hydroxyls présents dans la structure de la nontronite (dont les vibrations d'élongation sont visibles à 3694 et $3617\ \text{cm}^{-1}$), présente un double intérêt dans le cadre de nos expériences. D'une part elle

est représentative des processus d'adsorption de la vapeur d'eau dans le sol martien, mis en évidence par la mission Phoenix (Smith *et al.*, 2009), et d'autre part elle vient augmenter la potentialité de processus d'oxydation lors de la simulation. En effet, sous irradiation UV, l'eau en interaction avec la surface (et en particulier Fe^{3+}) produit des radicaux hydroxyls pouvant oxyder les molécules organiques (cf. § 2.4.3.1).

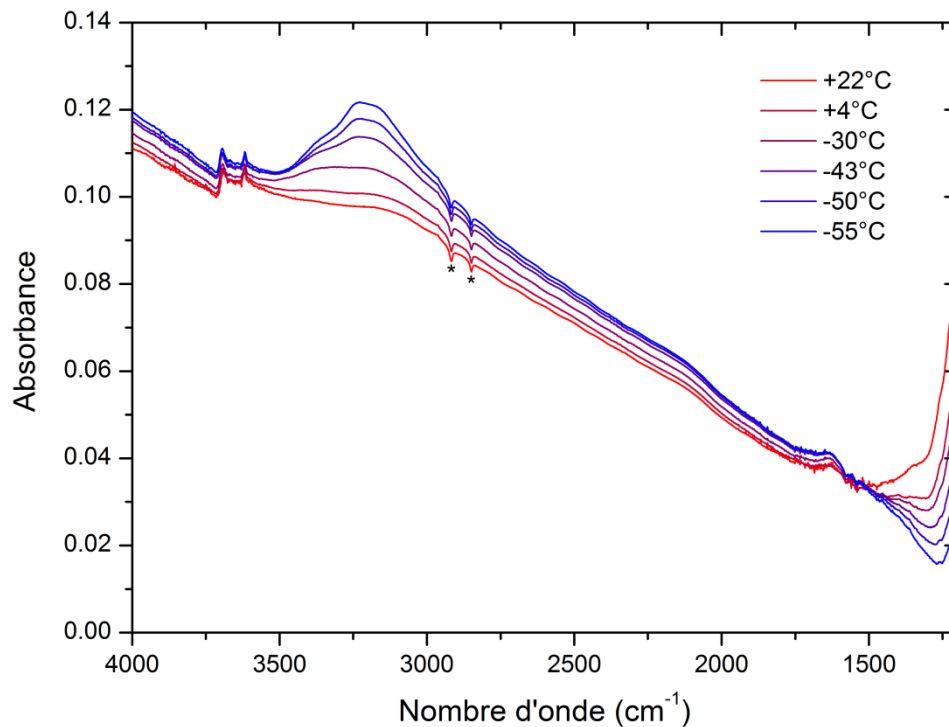


Figure 4-36 : Spectres infrarouges acquis lors du refroidissement (de +22°C à -55°C) d'un échantillon de nontronite dans le réacteur MOMIE. On constate l'augmentation de l'absorbance liée à la vibration d'élongation OH des molécules d'eau vers 3250 cm^{-1} (la diminution de l'absorbance en dessous de 1300 cm^{-1} est elle liée à la variation de transmission des fenêtres de MgF_2 , cf. annexe F). L'inclinaison de la ligne de base des spectres est liée à la diffusion. *signal parasite (cf. annexe F)

Sous irradiation UV dans le réacteur MOMIE, divers processus pourront donc se produire sur ce type d'échantillon :

- transformation de la molécule sous l'effet de l'argile, du Fe^{3+} , et/ou de l'eau adsorbée sur la nontronite (oxydation ou autre),
- photoprotection vis-à-vis des photons UV assurée par les grains,
- et photolyse de la molécule directement exposée au flux UV.

4.2.1.2. Spectres infrarouges des échantillons

La Figure 4-37 montre le spectre infrarouge d'un échantillon de glycine en présence de nontronite. En raison de la présence de minéraux et de l'épaisseur du dépôt, l'allure des spectres est significativement différente de ceux réalisés sur des dépôts fins obtenus par sublimation (cf. paragraphe 4.1). La diffusion du faisceau infrarouge à travers l'échantillon conduit à une ligne de base en pente. La présence de nontronite se traduit également par deux bandes d'absorption à 3694 et 3617 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O–H de structure de l'argile et par une absorption large centrée à 3250 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O–H des molécules d'eau adsorbées sur l'échantillon (cf. Figure 4-36). Une expérience de référence au cours de laquelle un échantillon de nontronite seule a été irradié, ainsi que le traitement des spectres infrarouges qui en résulte, sont présentés en annexe F.3.

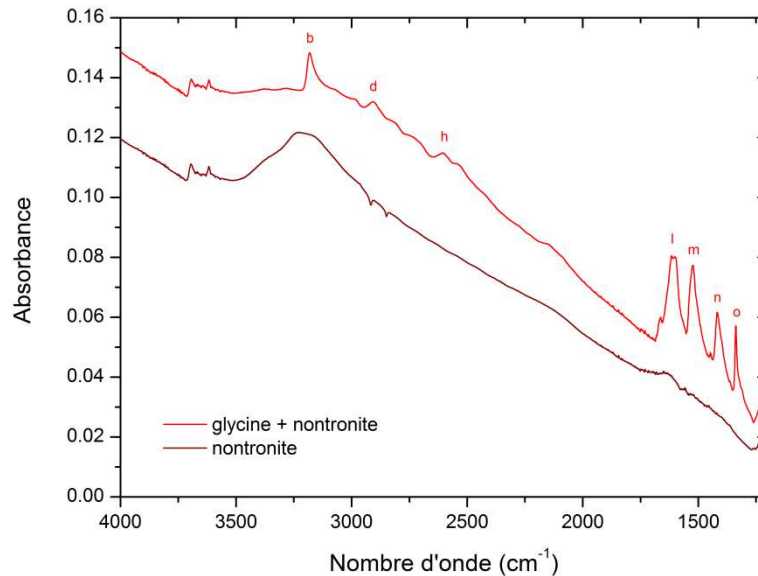


Figure 4-37 : Spectres infrarouges d'un échantillon de nontronite pure et de glycine en présence de nontronite réalisés avec le dispositif expérimental MOMIE à -55°C et 6 mbar. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-1.

4.2.2. Glycine

Evolution qualitative

L'évolution de la phase solide d'un échantillon de glycine en présence de nontronite et en conditions simulées de la surface de Mars est présentée Figure 4-38. On observe la diminution de l'intensité des bandes infrarouges de la glycine suite à sa

photodécomposition. On note en particulier un net ralentissement de la diminution de l'intensité des bandes infrarouges après la deuxième phase d'irradiation. On observe également l'émergence de nouvelles absorptions (flèches rouges sur la Figure 4-38) : l'une centrée à 3240 cm^{-1} et qui s'étend jusqu'à 3500 cm^{-1} (sa visualisation nécessite de prendre en compte la diminution de la pente de la ligne de base au cours de l'irradiation), et l'autre centrée vers $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$.

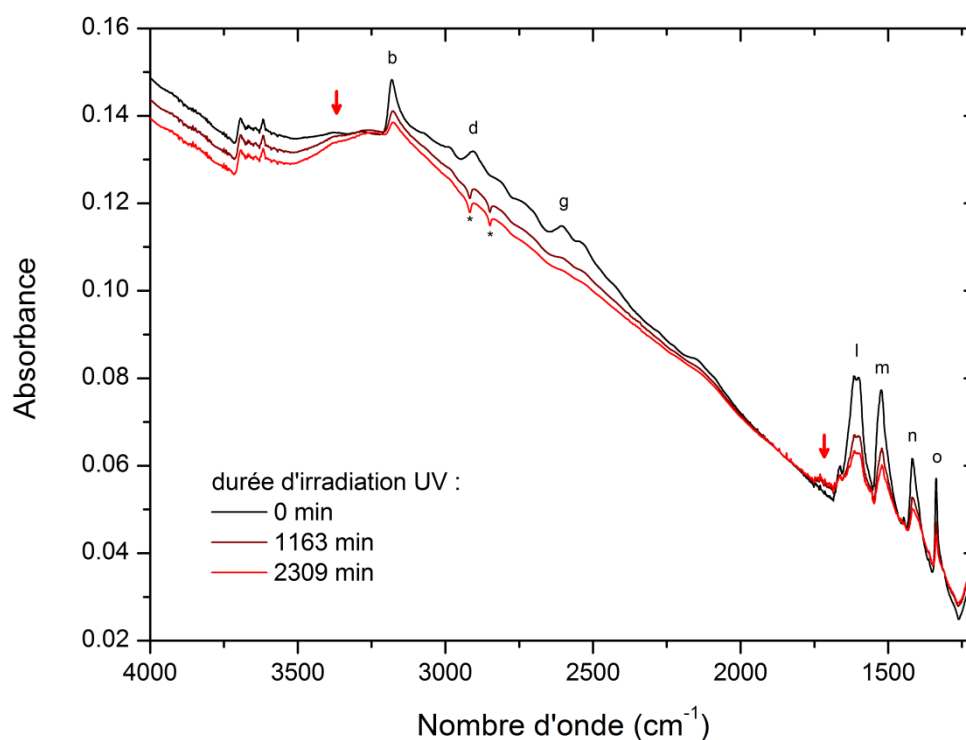


Figure 4-38 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon de glycine en présence de nontronite (n°260912) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température ($218\pm 2\text{ K}$) et de pression ($6\pm 1\text{ mbar}$) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est précisée en légende. Les flèches rouges indiquent l'émergence de nouvelles absorptions. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-1. *signal parasite (spectromètre, cf. annexe F)

Ces nouvelles absorptions correspondent exactement à celles obtenues lors de l'irradiation de glycine pure (cf. Figure 4-2). Elles sont donc dues à l'apparition des mêmes produits. La bande à $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ serait donc due à la vibration d'élongation d'amides produits suite à la formation de liaisons peptidiques lors de l'irradiation, et la bande à 3240 cm^{-1} serait due à l'eau produite lors de cette réaction. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (cf. § 3.4.6) des résidus obtenus n'a cependant pas permis de détecter la glycylglycine ni aucun autre nouveau composé qui aurait été produit lors de la simulation (cf. annexe H.2).

Les résultats des analyses qualitatives sont donc tout à fait similaires pour la glycine en présence de nontronite ou non. La phase solide des échantillons étudiés évolue vers les mêmes produits en présence de nontronite ou non.

Evolution quantitative

L'abondance relative de la glycine a été déterminée après chaque phase d'irradiation à l'aide des maxima d'absorption des bandes à 2605 cm^{-1} (label g, $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+ + \nu\text{CN}$), 1520 cm^{-1} (label m, $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$) et 1415 cm^{-1} (label n, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$), de la même manière que pour les échantillons de glycine pure (cf. paragraphe 4.1.1.2 et Tableau 4-1). L'abondance relative moyenne déduite de ce traitement est présentée Figure 4-39.

Les points rouge clairs et rouge foncés reportés sur la Figure 4-39a indiquent l'évolution de la quantité de glycine pour un échantillon contenant 0,5 g de nontronite pour 1 g de glycine. Les points orange Figure 4-39b indiquent l'évolution de la quantité de glycine pour un échantillon contenant deux fois plus de nontronite, soit 1 g de nontronite pour 1 g de glycine.

On constate que la photodécomposition de la glycine ne suit pas une loi cinétique d'ordre 1 (coefficient de corrélation $R^2 = 0,87$). La diminution de la quantité de glycine ralentit fortement avec l'augmentation du temps d'irradiation. Cette cinétique d'évolution correspond mieux à un modèle où la quantité de glycine atteint un palier au bout d'un certain temps d'irradiation (Espenson, 2002) :

$$\frac{N_t}{N_0} = \left(1 - \frac{N_\infty}{N_0}\right) \times e^{-Jt} + \frac{N_\infty}{N_0}$$

avec :

N_t la quantité de molécules à l'instant t ,

N_0 la quantité de molécules au temps initial,

et N_∞ la quantité de molécule constante au bout d'un temps très long.

Les coefficients de corrélation des données expérimentales avec ce modèle sont excellents (cf. Figure 4-39a). Cette cinétique d'évolution peut s'expliquer par deux processus :

- La photoprotection de N_∞ molécules de glycine par des grains d'argile présents sur l'échantillon : on observe la photodécomposition des molécules non protégées puis on atteint le palier correspondant au nombre de molécules photoprotégées.

et/ou :

- Il y a établissement d'un équilibre entre le(s) processus de photodissociation de la glycine et un (des) processus de reformation, tous deux activés par le rayonnement UV : Glycine \leftrightarrow Produits (cf. annexe G).

Ce dernier processus pourrait être lié ou non à la présence de la nontronite. Il faudrait pour le savoir effectuer une expérience sur un échantillon contenant la même quantité de glycine, mais sans nontronite. La préparation d'un tel échantillon a été tentée mais n'a pas donné un dépôt d'épaisseur homogène pouvant être étudié sous irradiation UV. Néanmoins, nous reviendrons sur ce point en page 226.

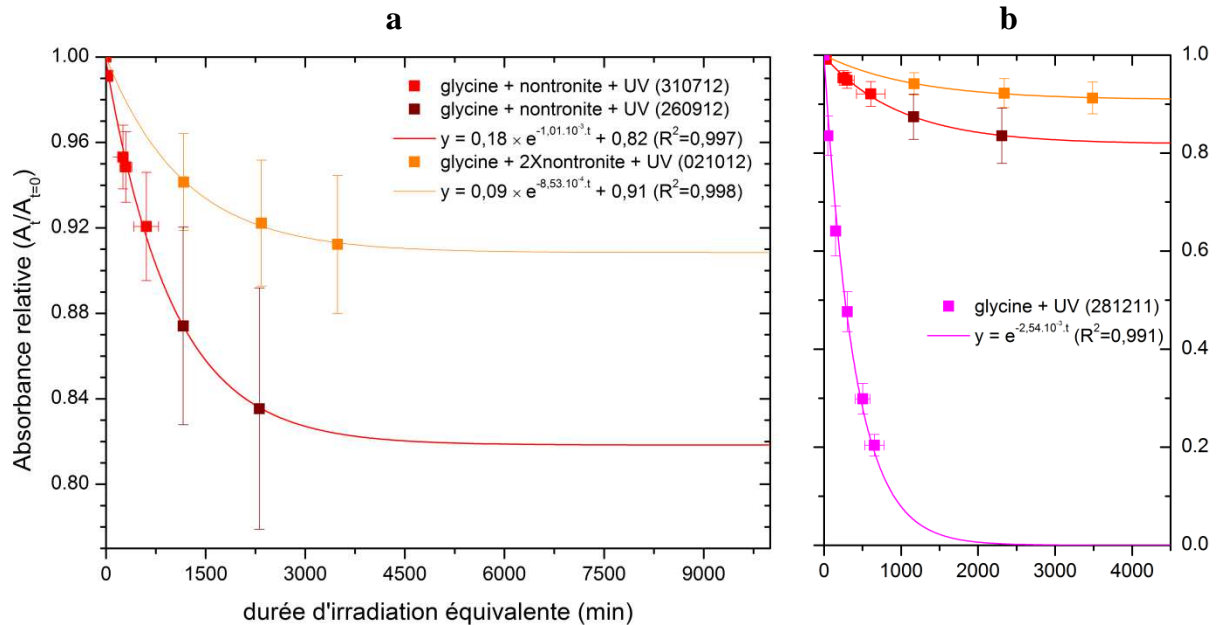


Figure 4-39 : (a) Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative de la glycine en présence de nontronite en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. Les points orange correspondent à un échantillon (n°021012) deux fois plus concentré en nontronite que les points rouge (n°310712 et 260912). (b) Comparaison avec la cinétique de d'évolution d'un échantillon de glycine pure (n°281211, cf. Figure 4-2).

La Figure 4-39a permet également de noter que le doublement de la concentration de l'échantillon en nontronite produit une photoprotection supplémentaire pour la glycine. Il y a bien un effet photoprotecteur lié à la nontronite. On ne constate pas d'effet catalytique qui pourrait être lié à des processus de photocatalyse ou d'oxydation. La quantité de glycine semble au contraire évoluer vers une valeur d'équilibre $\frac{N_{\infty}}{N_0}$ plus élevée, grâce à une meilleure photoprotection apportée par la quantité d'argile

supplémentaire. D'autre part, malgré des barres d'erreur importantes, cet effet photoprotecteur apparaît également sur les valeurs des rendements quantiques de photodissociation calculées au Tableau 4-25.

À titre de comparaison, la Figure 4-39b présente la cinétique d'évolution d'un échantillon de glycine pur et celle des échantillons décrits ci-dessus en présence de nontronite. La photodécomposition des échantillons se produit à une échelle de temps significativement différente en présence et en l'absence de nontronite.

Molécule	Expérience N°	Ratio massique nontronite/ molécule	Nombre de photons incidents (N_{ph})		Nombre de molécules transformées (N_{mol})	Rendement (N_{mol}/N_{ph}) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Glycine	310712	0,5	$5,9 \pm 2,9 \times 10^{20}$	$1,9 \pm 0,8 \times 10^{20}$	$2,65 \pm 1,04 \times 10^{17}$	$1,7 \pm 1,5 \times 10^{-3}$
	260912	0,5	$2,2 \pm 1,2 \times 10^{21}$	$7,0 \pm 0,8 \times 10^{20}$	$5,51 \pm 2,28 \times 10^{17}$	$6,8 \pm 5,8 \times 10^{-4}$
	021012	1	$3,3 \pm 1,7 \times 10^{21}$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^{21}$	$2,94 \pm 1,28 \times 10^{17}$	$2,4 \pm 2,1 \times 10^{-4}$

Tableau 4-25 : Estimation du rendement quantique de photodissociation entre 200 et 250 nm de la glycine en présence de nontronite. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe G.3 pour les détails concernant le calcul du rendement.

4.2.3. Urée

Evolution qualitative

L'évolution de la phase solide d'un échantillon d'urée et de nontronite en conditions simulées de la surface de Mars est présentée Figure 4-40. On constate la diminution des bandes infrarouges de l'urée au cours de l'irradiation et l'apparition de trois nouvelles bandes dans le domaine 2100-2300 cm⁻¹. Les bandes à 2170 cm⁻¹ et 2200 cm⁻¹ sont également observées lors des simulations en absence de nontronite (cf. Figure 4-7) et correspondraient à des vibrations d'élongation de l'ion cyanate OCN⁻ (cf. Tableau 4-7). La troisième bande est située vers 2250-2220 cm⁻¹, elle est absente dans les

expériences effectuées sur l'urée pure. Il pourrait s'agir d'un mode de vibration lié à l'interaction du cyanate ou de l'acide isocyanique $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$ (Lowenthal *et al.*, 2002) avec le Fe^{3+} ou plus généralement avec la surface de la nontronite.

En revanche, les spectres infrarouges ne montrent aucune trace d'ion ammonium NH_4^+ qui est caractérisé par des bandes infrarouges situées à 1440 cm^{-1} et entre 3169 et 2872 cm^{-1} dans les échantillons étudiés en absence de nontronite (cf. Tableau 4-7). Par ailleurs, en présence de nontronite, la bande correspondant à la vibration d'élongation CO à 1596 cm^{-1} (label f) présente la décroissance la plus rapide alors que c'est la bande CN à 1470 cm^{-1} (label g) qui présente la décroissance la plus rapide pour l'urée pure (cf. Figure 4-8). Les spectres infrarouges indiquent donc une évolution chimique de l'urée différente en présence de nontronite.

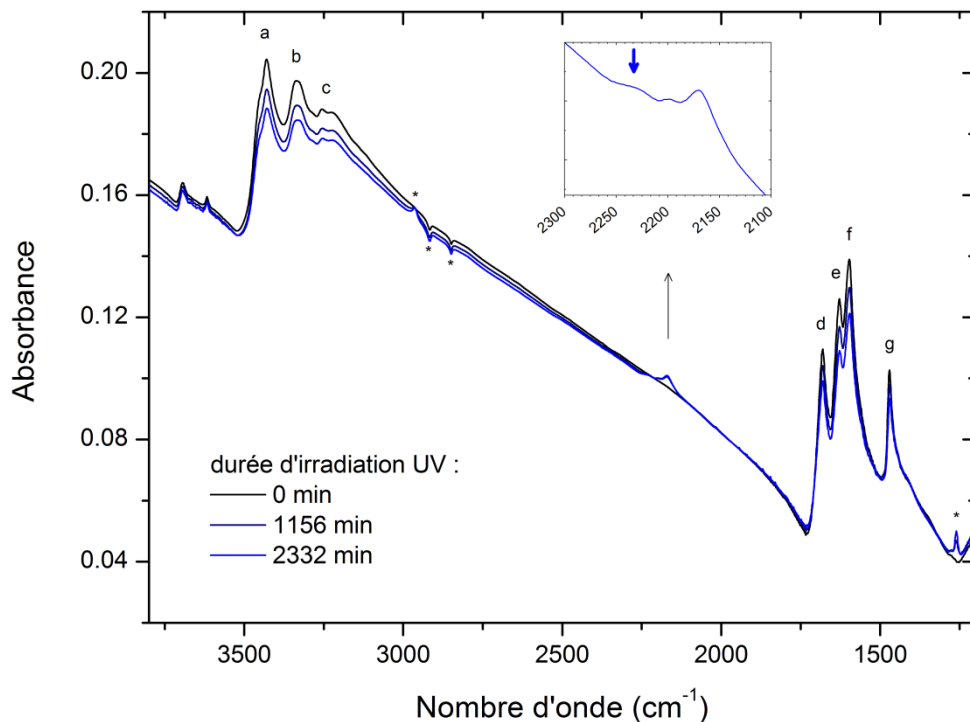


Figure 4-40 : Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon d'urée en présence de nontronite (n°220812) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température ($218 \pm 2\text{ K}$) et de pression ($6 \pm 1\text{ mbar}$) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est précisée en légende. Le cadre interne indique l'émergence de nouvelles absorptions correspondant à la production de cyanate OCN^- . Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-6. *signal parasite (cf. annexe F)

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (cf. § 3.4.6) des résidus obtenus a permis de détecter trois composés absents dans les chromatogrammes de référence mais qui n'ont pas pu être identifiés (cf. Figure H-8, annexe H.4). Il n'a pas été possible de savoir si ces composés sont produits seulement en

présence de nontronite ou non. En effet, l'analyse via CPG-SM des résidus d'expériences de simulation sur des échantillons d'urée pure n'a pas pu être réalisée : les résidus des dépôts fins réalisés par sublimation se subliment après réchauffement du réacteur (cf. § 4.1.2.2) et la préparation de dépôts plus épais, via évaporation/sédimentation, a été tentée mais n'a pas permis d'obtenir des dépôts d'épaisseur homogène pouvant être étudiés sous irradiation UV.

Evolution quantitative

L'abondance relative de l'urée au cours de la simulation est présentée Figure 4-41. Elle a été déduite de l'évolution des maxima d'absorption des bandes à 1681 cm^{-1} (label d, $\delta_s\text{NH}_2$), 1627 cm^{-1} (label e, $\delta_{as}\text{NH}_2$), 1596 cm^{-1} (label f, νCO) et 1470 cm^{-1} (label g, $\nu_{as}\text{CN}$) (cf. Tableau 4-6). Les trois points expérimentaux obtenus après irradiation correspondraient à une cinétique d'ordre 1. Bien que la dose de photons reçus durant la simulation soit faible, l'évolution constatée ne semble pas tendre vers une valeur d'équilibre contrairement à ce qui est constaté pour la glycine. D'autre part, la comparaison des Figure 4-41a et Figure 4-41b indique que bien qu'ayant des cinétiques similaires en phases pures, l'évolution de la glycine et de l'urée semblent diverger en présence de nontronite, l'urée étant bien plus rapidement photodissociée.

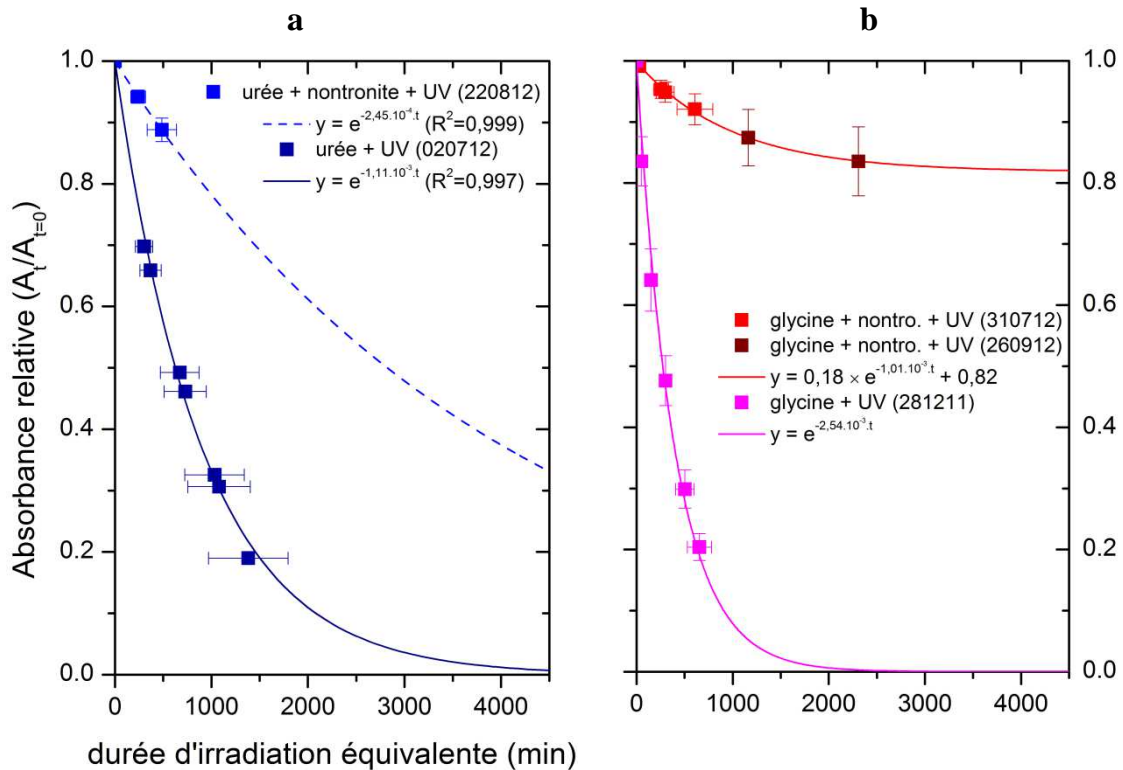


Figure 4-41 : (a) Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative de l'urée pure (bleue foncé, n°020712) et en présence de nontronite (bleu clair, n°220812) en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE. (b) Comparaison avec la cinétique d'évolution d'échantillons de glycine avec et sans nontronite (cf. Figure 4-39).

Le calcul du rendement de photodissociation de l'urée en présence de nontronite (Tableau 4-26) indique que la dissociation de l'urée pourrait être deux fois plus importante qu'en son absence (cf. Figure 4-45). Mais les barres d'erreur sur ces résultats nous empêchent de conclure définitivement. Cette augmentation du rendement pourrait être due à l'occurrence de processus supplémentaires d'évolution de l'urée liés à la présence de nontronite (photocatalyse, oxydation etc.).

Ces résultats quantitatifs nécessiteraient d'être vérifiés via la conduite d'une expérience d'irradiation d'urée en présence de nontronite plus longue (cf. Figure 4-41a) et par la diminution des barres d'erreur liées aux expériences d'évolution de l'urée seule soumise aux UV.

Molécule	Expérience N°	Ratio massique nontronite/ molécule	Nombre de photons incidents (N_{ph})		Nombre de molécules transformées (N_{mol})	Rendement (N_{mol}/N_{ph}) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Urée	220812	0,62	$3,4 \pm 1,5 \times 10^{20}$	$1,5 \pm 0,6 \times 10^{20}$	$3,70 \pm 0,92 \times 10^{17}$	$2,9 \pm 2,3 \times 10^{-3}$

Tableau 4-26 : Estimation du rendement quantique de photodissociation entre 200 et 250 nm de l'urée en présence de nontronite. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe G.3 pour les détails concernant le calcul du rendement.

4.2.4. Adénine

Evolution qualitative

Les spectres infrarouges de l'adénine en présence de nontronite, enregistrés au cours de l'évolution en conditions simulées de la surface de Mars, sont présentés Figure 4-42a. La visualisation directe de ces spectres ne permet de visualiser que de faibles diminutions ou augmentations locales de l'absorbance. La soustraction du spectre en absorbance acquis à la fin de la simulation et à 0 min, Figure 4-42b, permet de mieux visualiser l'évolution des spectres. On constate la diminution de l'intensité des bandes infrarouges majeures de d'adénine suite à sa photodécomposition. Mais on observe également l'émergence de nouvelles absorptions indiquées par les flèches sur la Figure

4-42b : une absorption sur un large domaine allant de 3600 à 3000 cm^{-1} , une bande vers 2170-2160 cm^{-1} et une absorption large vers 1780-1500 cm^{-1} . Il s'agit des mêmes nouvelles absorptions que celles observées lors de l'évolution de l'adénine pure sous rayonnement UV (cf. Figure 4-29). Ces absorptions ont été attribuées à un photoproduit possédant les fonctions amines primaires ($-\text{NH}_2$), isonitriles ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$) et/ou à nitriles ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) impliqués dans un système conjugué étendu (de type $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$).

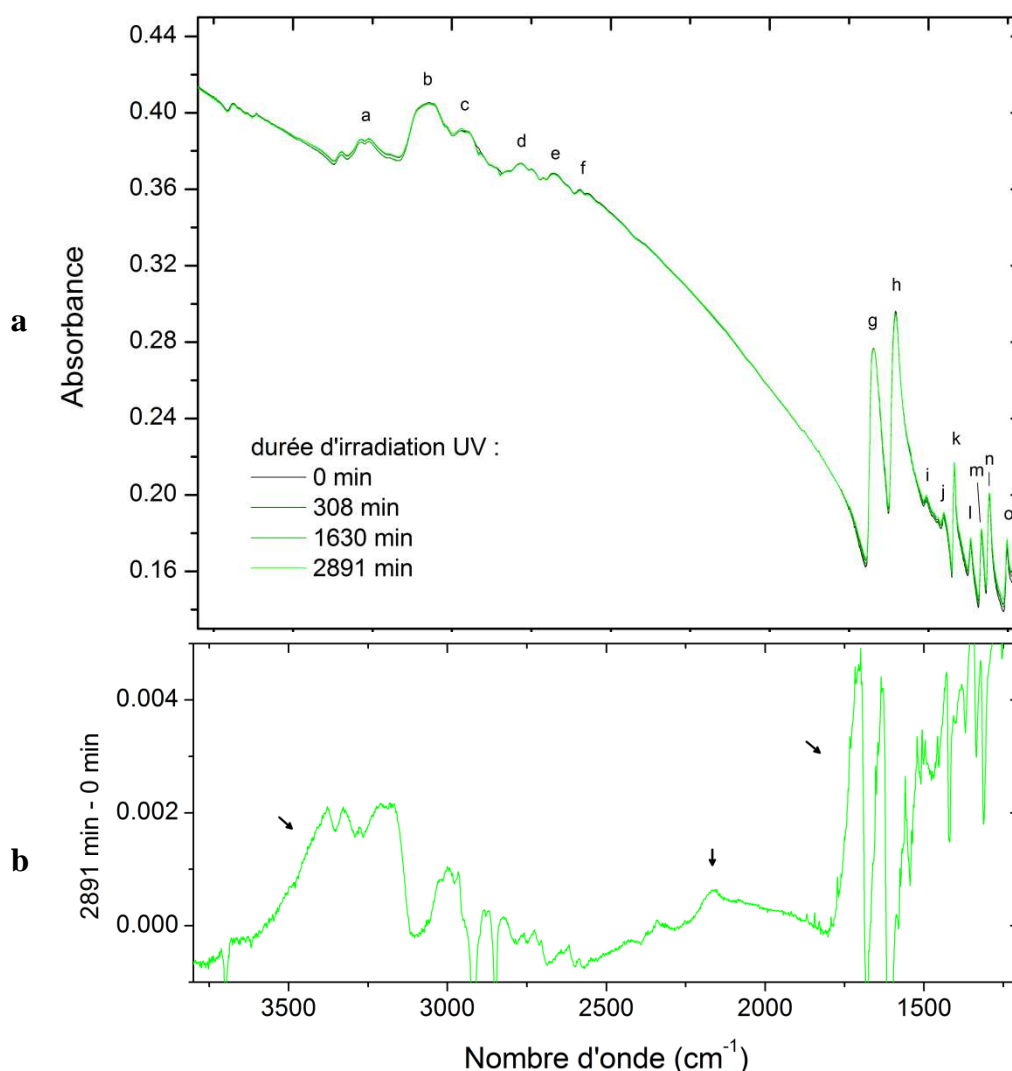


Figure 4-42 : (a) Spectres infrarouges par transmission *in situ* d'un échantillon d'adénine en présence de nontronite (n°110912) soumis aux conditions simulées d'irradiation UV, de température (218 ± 2 K) et de pression (6 ± 1 mbar) de la surface de Mars. Chaque spectre a été acquis après une phase d'irradiation ; la durée d'irradiation cumulée est précisée en légende. Les labels renvoient à l'attribution des bandes infrarouges au Tableau 4-18. (b) Résultat de la soustraction du spectre en absorbance acquis à la fin de la simulation et à 0 min.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) des résidus obtenus a permis de détecter trois composés (cf. Figure H-6, annexe H.3) absents dans les chromatogrammes de référence et dans les résidus d'adénine pure exposée aux UV. La structure précise de ces composés n'a pas pu être déterminée, mais deux d'entre eux auraient une masse moléculaire supérieure à celle de l'adénine. Le fait que ces composés soient absents dans le résidu d'adénine pure exposée aux UV indiquerait que la présence de nontronite influe sur la nature des produits d'évolution de l'adénine.

Evolution quantitative

L'abondance relative au cours de la simulation de l'adénine en présence de nontronite est présentée Figure 4-43. Sur la même figure est aussi présentée l'abondance relative d'un échantillon contenant la même quantité d'adénine, mais sans nontronite. Ces données ont été obtenues via l'intégration de la bande infrarouge observée à 1603 cm^{-1} (label h, cf. Tableau 4-18). On constate que la nontronite apporte un effet photoprotecteur en ralentissant significativement la photodécomposition de l'adénine. Cela est aussi confirmé par la détermination des rendements de photodissociation au Tableau 4-27. Notons que la cinétique suivie par l'échantillon d'adénine pur ne correspond pas à un ordre 1, mais à un modèle similaire à celui rencontré pour la glycine en présence de nontronite, tendant vers une abondance constante pour un très long temps d'irradiation (cf. page 219). Cette tendance n'est pas aussi bien vérifiée (coefficient de corrélation de $R^2 = 0,83$) pour l'adénine en présence de nontronite (points vert foncés et courbe en pointillés Figure 4-43) qui ne correspond pas non plus à un ordre 1. Notons enfin qu'en raison des faibles variations d'absorbance mesurées, ces données sont entachées d'une incertitude importante.

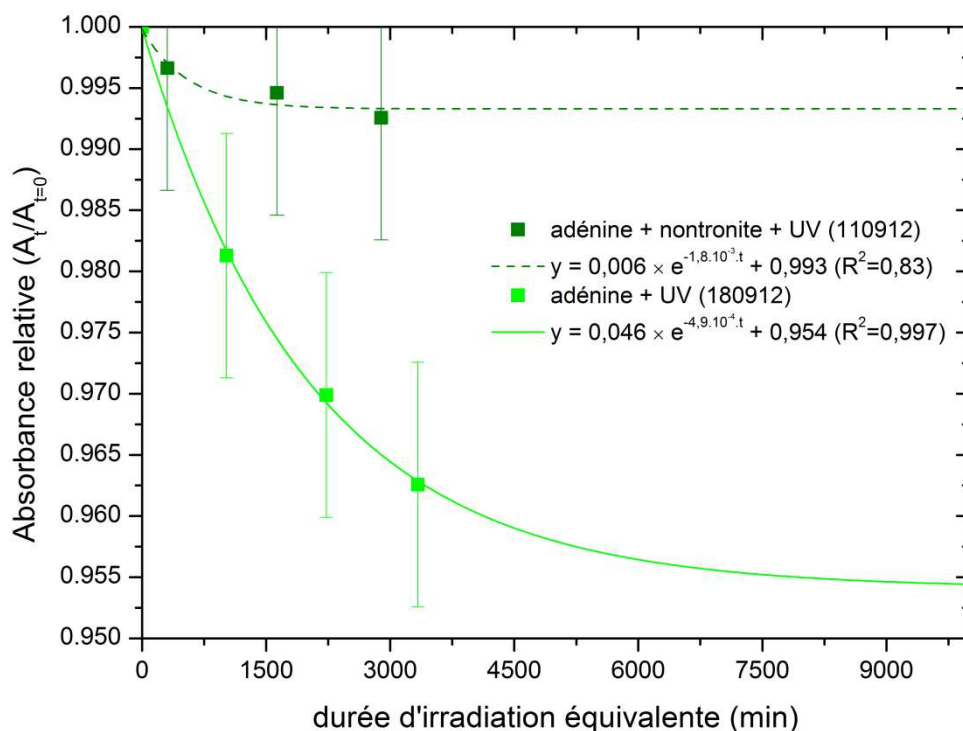


Figure 4-43 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative de l'adénine pure (vert clair, n°180912) et en présence de nontronite (vert foncé, n°110912) en fonction du temps d'irradiation dans le dispositif de simulation MOMIE.

Molécule	Expérience N°	Ratio massique nontronite/ molécule	Nombre de photons incidents (N_{ph})		Nombre de molécules transformées (N_{mol})	Rendement (N_{mol}/N_{ph}) (molécule photon ⁻¹)
			Flux 08/12	Flux 09/12		
Adénine	110912	0,28	$2,7 \pm 1,5 \times 10^{21}$	$8,8 \pm 1,0 \times 10^{20}$	$\leq 2,62 \times 10^{16}$	$\leq 2,0 \pm 1,4 \times 10^{-5}$
	180912	0	$3,1 \pm 1,7 \times 10^{21}$	$1,0 \pm 0,1 \times 10^{21}$	$1,24 \pm 0,42 \times 10^{16}$	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$

Tableau 4-27 : Estimation du rendement quantique de photodissociation entre 200 et 250 nm de l'adénine en présence de nontronite. Le nombre de photons a été estimé afin de tenir compte de toutes les variations possibles du flux UV (cf. § 3.3.5.4). Voir annexe G.3 pour les détails concernant le calcul du rendement.

4.2.5. Bilan : impact de la nontronite sur les processus d'évolution des molécules organiques à la surface de Mars

4.2.5.1. Cinétique d'évolution et rendements de photodissociation

Les expériences menées en présence de nontronite ont consisté à exposer aux conditions simulées de la surface de Mars des échantillons de glycine, d'urée et d'adénine contenant le même nombre de molécules et la même masse de nontronite. L'interaction entre les molécules organiques et la nontronite a été optimisée en effectuant l'adsorption des molécules sur la nontronite. Mais pour répondre aux contraintes liées au dispositif expérimental, les échantillons possédaient un ratio massique de molécules par rapport à la nontronite élevé. Une fraction des molécules présentes dans l'échantillon n'était donc probablement pas en interaction chimique directe avec l'argile.

Néanmoins, ces expériences ont permis de mettre en évidence un effet photoprotecteur de la nontronite sur l'évolution de la glycine et de l'adénine et à l'inverse une possible accélération de la dissociation de l'urée. Les cinétiques d'évolution constatées sont présentées Figure 4-44 et les rendements de photodissociation calculés à partir de ces données et comparés à ceux en l'absence de nontronite sont présentés Figure 4-45.

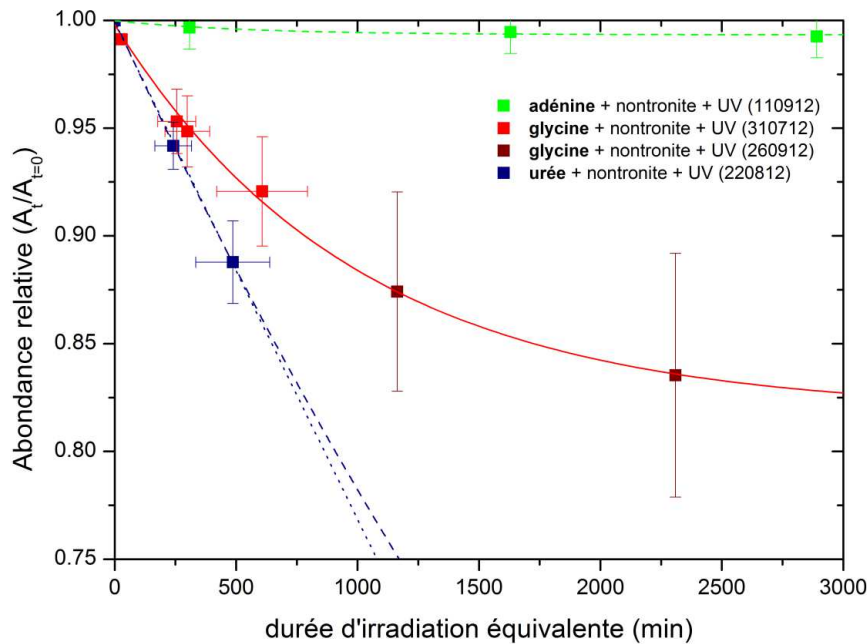


Figure 4-44 : Absorbance relative ($A_t/A_{t=0}$) représentant l'abondance relative en fonction du temps d'irradiation des molécules organiques étudiées en présence de nontronite dans le dispositif de simulation MOMIE.

La Figure 4-44 indique que le profil d'évolution de l'urée est significativement différent de celui de la glycine en présence de nontronite. Alors que l'urée serait légèrement plus stable que la glycine lorsqu'elle est soumise au rayonnement UV seul, c'est l'inverse qui est constaté en présence de nontronite comme le montrent les rendements quantiques Figure 4-45. Cependant, ces conclusions ne sont pas définitives en raison des barres d'erreur importantes appliquées à ces données. Au niveau qualitatif, plusieurs indices attestent néanmoins d'une réactivité particulière de l'urée en présence de nontronite (voir plus bas). Cela pourrait être dû à un phénomène de photocatalyse ou d'oxydation initié par la nontronite. En ce qui concerne l'adénine, cette molécule est significativement plus stable que la glycine et l'urée en présence de nontronite ou non. La Figure 4-45 montre que le gain de stabilité liée à la photoprotection apportée par la nontronite est du même ordre pour l'adénine que pour la glycine.

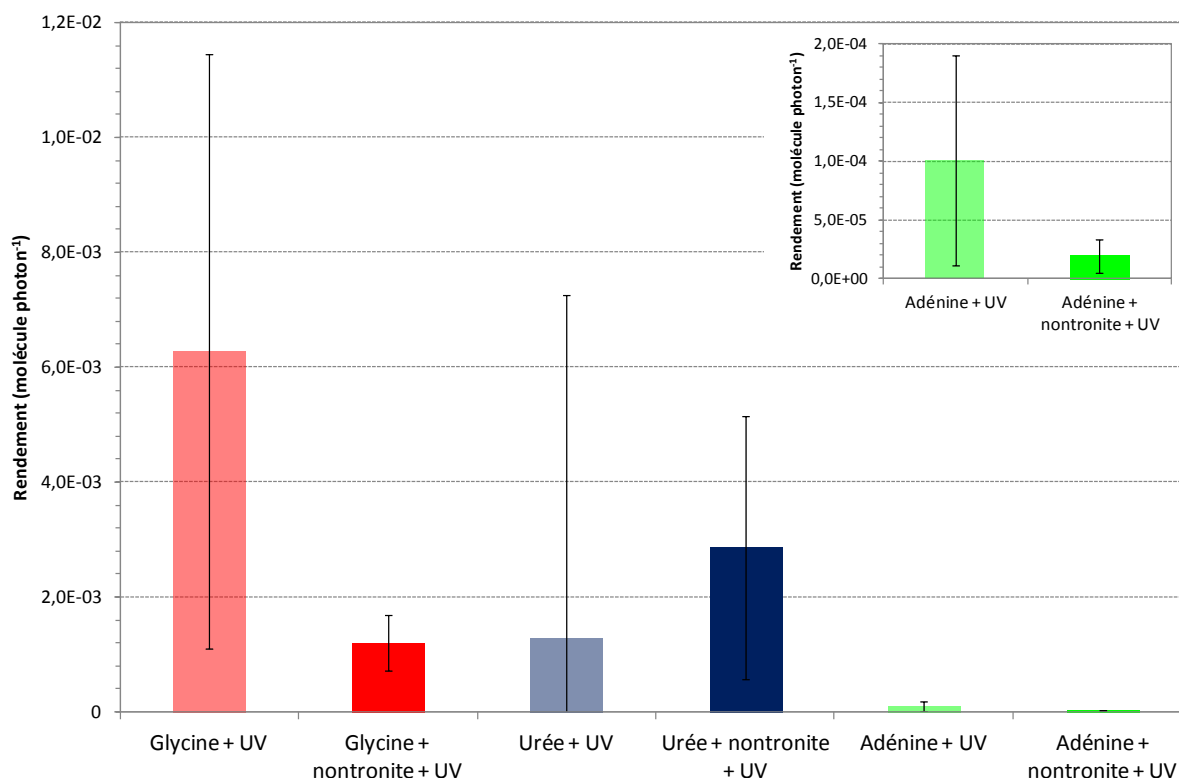


Figure 4-45 : Rendements quantiques de photodissociation entre 200 et 250 nm (Nombre de molécules transformées / Nombre de photons incidents) calculés à l'issue des expériences d'exposition au flux UV de molécules organiques en présence de nontronite (couleurs foncées). À titre de comparaison, les valeurs obtenues après l'exposition des molécules pures au seul flux UV sont également présentées (couleurs claires, cf. Figure 4-33).

Pour plusieurs échantillons de glycine en présence de nontronite, la cinétique d'évolution présente une tendance vers une valeur d'abondance relative constante (cf. page 219 et Figure 4-39). Or, cette même cinétique est observée pour un échantillon

d'adénine pure, donc elle n'est peut-être pas due à la présence de nontronite mais plutôt à l'épaisseur des échantillons étudiés. Les réactions réversibles « Produits → Molécule initiale » pourraient être à l'origine de cette cinétique (cf. annexe G). Notons que cette tendance vers une quantité constante sur le long terme pour les dépôts épais est intéressante vis-à-vis de la discussion sur la stabilité dans l'environnement martien des couches de molécules organiques développée au paragraphe 4.1.6.1. Des expériences d'irradiation plus longues seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer cette tendance, et ce phénomène pourra faire l'objet d'une étude plus approfondie dans le futur (cf. annexe G).

4.2.5.2. *Photoproduits et évolution des structures moléculaires*

L'objectif de ces expériences menées en présence de nontronite était également de rechercher des produits d'évolution issus de processus physico-chimiques pouvant être initiés par la nontronite.

L'analyse de la phase solide de la glycine via IRTF et CPG-SM n'a pas permis de détecter de nouveau produit autre que la formation de liaison peptidique et d'eau sous l'effet direct des rayonnements UV.

Pour l'adénine, les spectres infrarouges ont montré l'apparition de bandes similaires à celles obtenues lors de l'évolution de l'adénine pure soumise aux UV. En revanche, trois composés ont été détectés par CPG-SM alors qu'aucun produit n'avait été détecté en l'absence de nontronite. La nontronite pourrait donc avoir un impact sur la nature des produits de l'adénine sous UV. Sous l'effet du rayonnement UV, les analyses précédentes ont montré que la structure de l'adénine évoluait probablement vers un photoproduit de type hétéropolymère, donc de haut poids moléculaire. Les résultats des analyses par CPG-SM pourraient donc s'expliquer par la production, en présence de nontronite, de produits moins lourds et/ou plus facilement extraits via le protocole utilisé que ceux formés en l'absence de nontronite. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour pouvoir conclure quant à la préservation ou non de l'effet photoprotecteur engendré par le produit de l'adénine en présence de nontronite.

En ce qui concerne l'urée, on retrouve également en présence de nontronite les bandes infrarouges relatives à l'ion cyanate OCN^- . En revanche, aucune trace d'ions ammonium NH_4^+ n'est détectée, et un nouveau mode de vibration de l'ion cyanate est observé, qui pourrait éventuellement correspondre à son interaction avec les feuillets de nontronite. Par ailleurs, une analyse du résidu par CPG-SM montre la production de composés de poids moléculaire probablement comparable à celui de l'urée, mais l'absence

de cette analyse pour l'urée pure soumise aux UV seuls ne permet pas de conclure quant à un effet ou non de la nontronite sur la production de ces produits.

Au bilan, ces expériences en présence de nontronite ont permis de constater un effet photoprotecteur marqué de l'argile sur l'évolution des molécules organiques (glycine, adénine). La présence de grains d'argiles de 10 à 15 μm de diamètres en moyenne produit une baisse des rendements de dissociation d'un facteur 5. On peut donc estimer qu'à partir d'une épaisseur très faible de l'ordre du micron ou tout au plus du millimètre, le rayonnement UV est significativement absorbé par la nontronite. Cet écrantage efficace pourrait préserver les molécules organiques de leur évolution constatée sous UV. Toutefois, ces expériences ont également montré que la nontronite pourrait aussi être le siège de processus pouvant faire évoluer les molécules de manière plus rapide (urée) ou vers la production de fragments plus petits (adénine). Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour vérifier la reproductibilité et préciser ces résultats (cf. annexe I). S'ils sont vérifiés, ils amènent de nouvelles questions. Ces processus sont-ils photocatalytiques, et donc limités à la couche de nontronite laissant pénétrer les photons UV, ou bien s'agit-il de processus d'oxydation pouvant éventuellement se dérouler plus en profondeur à l'abri du rayonnement UV ? D'autres expériences, dont certaines sont décrites dans le chapitre suivant et en annexe I, pourraient apporter des réponses à ces questions importantes pour la recherche de molécules organiques à la surface de Mars.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES233**5.1. Evolution des molécules organiques sous l'effet du rayonnement UV sur Mars235**

5.1.1. Evolution qualitative : fragmentation et/ou polymérisation des molécules organiques, vers la formation de produits photo-stables ? 235

5.1.2. Stabilité relative des structures conjuguées et détermination de nouvelles valeurs de rendement quantique de photodissociation..... 237

5.2. Influence de la nontronite sur l'évolution des molécules organiques sous irradiation UV sur Mars238**5.3. Guider et interpréter la recherche *in situ* de molécules organiques à la surface de Mars239****Chapitre 5 : Conclusion et perspectives**

La recherche de molécules organiques à la surface de Mars est un enjeu majeur pour déterminer si cette planète a pu être habitable ou a été habitée. Mais malgré une exploration intense depuis plusieurs dizaines d'années, aucune trace de molécule organique n'a pu être mise en évidence avec certitude à la surface. Pourtant, la planète Mars a pu connaître de très nombreuses sources de molécules organiques au cours de son histoire et jusqu'à maintenant. Pourquoi les missions précédentes n'ont-elles rien trouvé ? Que sont devenues ces molécules organiques ? Où ont-elles le plus de chance d'être détectées ?

Aujourd'hui, grâce aux observations spectrales de la surface et aux analyses *in situ* des dernières missions, notre connaissance de la physico-chimie de la surface de Mars s'est améliorée. Une carte minéralogique des roches constituant la surface commence à émerger, et la composition du régolithe martien, cette couche de sol meuble produite par les impacts et l'érosion, se précise. Les données minéralogiques, en particulier la détection de minéraux hydratés (argiles, sulfates) ont permis de reconstruire une histoire de l'eau à la surface de Mars et de sélectionner des sites d'intérêt à explorer où des molécules organiques, et peut-être des traces de vie, auraient pu être préservées. D'autre part, la détection de perchlorates dans le régolithe a conduit à de nouvelles interprétations des

données des précédentes missions ayant recherché des molécules organiques dans le sol martien. Selon ces nouvelles interprétations, il est possible que le régolithe ne soit pas totalement dépourvu de molécules organiques (cf. § 2.5.2). En conséquence, l'ensemble de ces nouvelles données amène plusieurs questions. Les minéraux hydratés détectés sont-ils susceptibles de préserver des molécules organiques dans les conditions de la surface de Mars ? Quelles sont la nature et la dynamique du réservoir de molécules organiques potentiellement présent dans le régolithe ? En particulier, comment les molécules évoluent-elles sous l'effet des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars ? À quelle échelle de temps agissent ces processus d'évolution ? Quelles structures chimiques sont les plus stables ?

Les travaux que j'ai effectués au cours de ma thèse apportent des éléments de réponse à ces questions.

Tout d'abord, j'ai effectué un travail bibliographique rassemblant les données les plus récentes sur nos connaissances de l'histoire géologique de Mars afin d'identifier les sources, les puits et les potentiels réservoirs de molécules organiques à la surface (chapitre 2). Ce travail m'a amené à sélectionner des molécules (glycine, urée, chrysène, acide mellitique, adénine) et une phase minérale (nontronite) d'intérêt, afin de les soumettre au rayonnement UV et aux processus d'oxydation simulés de la surface de Mars. Parmi les conditions environnementales actuelles pouvant générer des processus physico-chimiques faisant évoluer les molécules organiques, le rayonnement UV serait en effet un puits majeur à la surface de Mars (cf. chapitre 2).

Ces simulations expérimentales ont été réalisées à l'aide du dispositif MOMIE (pour Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution) dont j'ai largement participé à la qualification avec Audrey Noblet lors de ma première année de thèse (Noblet, 2011). Par la suite, l'optimisation du dispositif et la mise en place d'un protocole d'analyse adapté (cf. chapitre 3) m'ont permis de déterminer la nature des produits d'évolution et les paramètres cinétiques de chacune des molécules cibles, en phase pure et/ou en présence de nontronite (cf. chapitre 4).

La nature des produits solides a été déterminée *in situ* par spectroscopie infrarouge (IRTF) et *ex situ* par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Le couplage du dispositif MOMIE avec un spectromètre de masse a aussi été tenté afin d'identifier les produits gazeux mais il n'a pas pu être mené à son terme pour des raisons techniques. Enfin, la connaissance du flux de photons, la prise en compte de sa variabilité, et la mesure de l'épaisseur des échantillons, m'ont permis de déterminer les temps de vie extrapolés des molécules à la surface de Mars, ainsi que leurs rendements quantiques, ce dernier paramètre étant essentiel pour les modélisateurs.

Les principaux résultats ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail sont présentés dans les paragraphes suivants.

5.1. Evolution des molécules organiques sous l'effet du rayonnement UV sur Mars

5.1.1. Evolution qualitative : fragmentation et/ou polymérisation des molécules organiques, vers la formation de produits photo-stables ?

L'exposition de molécules pures au rayonnement UV simulé de la surface de Mars a permis de dégager deux grandes voies d'évolution des structures moléculaires, illustrées Figure 5-1 :

- **une fragmentation** en produits de plus faible masse moléculaire. Les espèces chimiques obtenues sont des molécules pouvant être émises sous forme de gaz (CO_2 , CH_4 ?) dans l'atmosphère de proche surface, ou des ions pouvant potentiellement interagir avec des surfaces minérales, comme le montre l'identification du cyanate d'ammonium ($\text{OCN}^- \text{NH}_4^+$) produit par photolyse de l'urée, et subsistant en phase solide.
- **la formation de molécules de masse plus élevée**, dont certaines obtenues via polymérisation. Certaines de ces espèces pourraient être résistantes au rayonnement UV sur le long terme : l'adénine se transforme ainsi en dérivés nitriles/isonitriles possédant un système conjugué étendu, l'acide mellitique en un hétéropolymère d'anhydride et même la glycine se transformerait partiellement en composés de plus grande masse moléculaire via la formation de liaisons peptidiques.

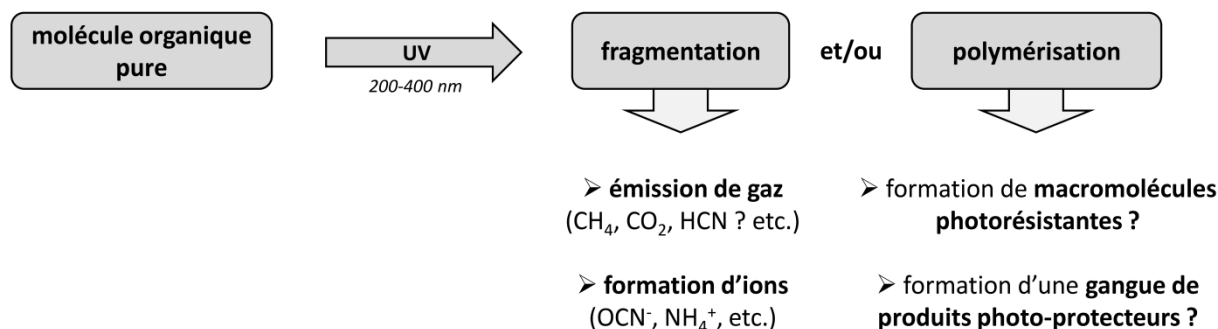


Figure 5-1 : Voies d'évolution des structures moléculaires soumises au rayonnement UV de la surface de Mars.

Toutes les molécules étudiées se sont transformées selon l'une et/ou l'autre voie d'évolution lorsqu'elles ont été soumises au rayonnement UV simulé de la surface de Mars. Les composés formés (fragments gazeux, ioniques ou macromolécules) pourraient donc être les produits finaux issus de l'exposition des molécules aux radiations UV sur Mars. Pour s'en assurer, il faudrait procéder à des expériences d'exposition aux radiations UV plus longues et également tester l'impact des processus d'oxydation et des particules énergétiques sur leur structure. Pour l'heure, ces structures constituent des cibles privilégiées à rechercher pour les missions d'exploration *in situ* à la surface de Mars, et plus particulièrement dans le régolithe, l'un des "réservoirs" les plus exposés aux UV sur Mars (cf. Tableau 2-3, page 92).

Parmi les voies d'évolution constatées, la polymérisation des molécules sous rayonnement UV pourrait jouer un rôle dans leur préservation à la surface de Mars. En effet, il a été démontré pour l'adénine (dans cette étude) et l'acide mellitique (dans Stalport *et al.*, 2009) que les composés produits par ces molécules sous irradiation UV induisent une photo-protection des molécules situées plus bas dans la couche du dépôt organique solide. L'observation, lors d'études antérieures, d'un jaunissement des dépôts moléculaires exposés au rayonnement UV (Archer, 2010; Hintze *et al.*, 2010; Oro et Holzer, 1979; Stalport *et al.*, 2009) (cf. Tableau 2-2, page 81) associée à une diminution de leur émission de gaz (Archer, 2010) pourrait s'expliquer par la formation de ces macromolécules photo-protectrices et photo-stables.

Dans le cadre de l'évolution de couches solides de matière organique à la surface de Mars, ce mécanisme pourrait être à l'origine de la formation d'une gangue de macromolécules préservant en profondeur des molécules plus fragiles. Les micrométéorites et les poussières interplanétaires (IDPs) alimentant constamment la surface de Mars en molécules organiques sous forme de matrice, globules ou filaments solides (cf. § 2.3.1 et Figure 2-11) pourraient être sujettes à ce type d'évolution chimique. Au niveau quantitatif, l'extrapolation des données cinétiques obtenues par les expériences menées sur des dépôts d'adénine montrent qu'un dépôt d'une épaisseur de l'ordre du micromètre pourrait avoir un temps de demi-vie de l'ordre du milliard d'années à la surface de Mars (cf. § 4.2.5.1).

Notons enfin que la formation de produit solide photo-stable n'a pas été observée lors de l'exposition du chrysène et du trianhydride d'acide mellitique. Ces molécules suivraient donc principalement la voie de la fragmentation avec la formation de gaz qui n'ont pas pu être identifiés dans le cadre de ce travail mais qui sont probablement CH₄, CO₂ ou CO. Quelle que soit la molécule étudiée, l'identification des gaz émis par les échantillons lors de leur évolution dans le dispositif de simulation MOMIE apporterait une forte plus-value aux résultats concernant l'évolution de la phase solide. Dans ce but, le

couplage du dispositif MOMIE avec un spectromètre de masse a été initié lors de ce travail et pourra se concrétiser dans un futur proche (cf. § 3.4.5.2).

5.1.2. Stabilité relative des structures conjuguées et détermination de nouvelles valeurs de rendement quantique de photodissociation

Comme l'indiquaient déjà les études antérieures (cf. Tableau 2-2, page 81), les expériences de simulation menées lors de cette étude confirment que l'évolution chimique des molécules organiques sous l'effet du rayonnement UV se manifeste à des échelles de temps très courtes, avec des limites hautes des temps de demi-vie moléculaires de l'ordre de 10^2 à 10^3 heures sous exposition constante au flux UV le plus extrême modélisé à la surface de Mars (cf. Tableau 4-23, page 204). Cette étude a aussi permis de constater la dépendance des temps de demi-vie déterminés expérimentalement à l'épaisseur des échantillons. Cette dépendance pourrait expliquer pour une large part la disparité des valeurs des temps de demi-vie déterminés pour une même molécule par plusieurs études antérieures différentes (cf. Tableau 2-2, page 81). Une ébauche de modèle numérique permettant de prendre en compte cet effet de l'épaisseur a été proposée (cf. annexe G). Ce modèle pourrait par ailleurs avoir de multiples applications dans d'autres contextes astrophysiques (surfaces planétaires, cométaires, etc.) afin de comprendre l'évolution de couches solides de matière organique sous irradiation UV ou VUV.

Les rendements quantiques de photodissociation des molécules exposées au rayonnement UV simulé de la surface de Mars ont aussi été déterminés. Ces grandeurs, indépendantes de l'épaisseur des échantillons analysés, ont permis d'évaluer la résistance relative des structures moléculaires étudiées au rayonnement UV. Il apparaît que les molécules possédant un caractère aromatique (chrysène, trianhydride d'acide mellitique, adénine) ont des rendements inférieurs d'un à deux ordres de grandeurs aux molécules non-aromatiques (glycine et urée). Mais si l'aromaticité est une propriété importante pour résister au rayonnement UV, la présence de groupements réactifs (tels que les amines, acides carboxyliques etc.) substitués aux structures aromatiques l'est tout autant. En effet, le chrysène et le trianhydride d'acide mellitique, dépourvus de tels groupements, n'évoluent pas vers des macromolécules stables en phase solide, contrairement à l'adénine ou à l'acide mellitique.

Par ailleurs, ces rendements quantiques de photodissociation constituent des données essentielles pour la modélisation globale de l'évolution des molécules organiques prenant en compte les flux des sources et des puits à la surface de Mars. Or, la seule étude ayant déterminé un tel rendement pour les molécules organiques dans la gamme de longueur d'onde sensible de la surface de Mars (200-250 nm) était basée sur la mesure de la quantité de méthane émise suite à l'irradiation de la glycine (Stoker et Bullock, 1997).

De multiples autres voies de décomposition de la glycine étant possibles (cf. § 4.1.1.3), la valeur du rendement déterminée par cette méthode est certainement une limite basse du rendement réel. Ce travail de thèse a permis la détermination d'une nouvelle valeur du rendement de photodissociation de la glycine, supérieure de trois ordres de grandeur à celle obtenue par Stoker et Bullock (1997). La prise en compte de cette nouvelle valeur pourrait significativement impacter les résultats de modèles globaux d'évolution de la matière organique d'origine micrométéoritique sur Mars (Moore *et al.*, 2007; Moore et Schuerger, 2012). D'autre part, les valeurs de rendement calculées pour les autres molécules pourraient venir compléter les résultats des modèles.

5.2. Influence de la nontronite sur l'évolution des molécules organiques sous irradiation UV sur Mars

Enfin, ce travail a porté sur l'étude de l'influence d'une argile abondante sur Mars, la nontronite, sur l'évolution des molécules organiques en conditions simulées de la surface martienne. Sur Terre, les argiles sont connues pour concentrer et préserver la matière organique dans tous les environnements où elles sont présentes. L'identification d'argiles à la surface de Mars sous forme de roches détectées depuis l'orbite, ou de grains présents dans le régolithe et représentant entre 4 et 5% en masse (McSween *et al.*, 2010) (cf. Figure 2-7), amène à s'interroger sur le rôle que jouent ces argiles dans la préservation ou l'évolution des molécules organiques dans l'environnement martien. En particulier, la nontronite synthétisée pour cette étude possédait un ensemble de propriétés pouvant induire des processus d'oxydation (dopage au Fer(III), adsorption d'eau) représentatifs de la surface de Mars et donc avoir un impact sur les molécules organiques.

Les expériences menées sur la glycine et l'adénine ont permis de constater un effet photoprotecteur marqué de l'argile, se traduisant par une baisse des rendements de photodissociation d'un facteur 5 pour des grains d'argile de 10 à 15 μm en moyenne. La nontronite pourrait donc jouer un rôle photo-protecteur significatif pour les molécules organiques. Au niveau qualitatif, l'évolution chimique est identique en présence ou en l'absence de nontronite pour la glycine. Pour l'adénine, les mêmes groupements chimiques des photoproduits sont identifiés mais la détection par CPG-SM de fragments absents lors de l'irradiation d'adénine pure pourrait indiquer une réactivité induite par la présence de nontronite. Une autre expérience, menée sur l'urée en présence de nontronite, semble aussi indiquer une réactivité particulière se traduisant par un possible effet catalytique (augmentation du rendement quantique par rapport à la nontronite pure) et une modification des signatures spectrales des produits dans l'infrarouge (interaction avec l'argile ? absence de NH_4^+). Il est intéressant de constater la disparité des réactivités en

fonction des molécules étudiées, sachant que les argiles sont connues dans d'autres domaines de la chimie pour leur sélectivité (Bergaya *et al.*, 2011). Cependant, le travail que j'ai mené nécessite d'être complété par d'autres expériences effectuées en présence de nontronite afin de confirmer la reproductibilité des résultats obtenus et de les préciser.

Par la suite, il serait intéressant d'étudier l'effet d'oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Encrenaz *et al.*, 2012), les perchlorates (ClO_4^-) (Hecht *et al.*, 2009) et leurs dérivés tels que l'hypochlorite (ClO^-) (Quinn *et al.*, 2013), sur l'évolution des molécules organiques. De même, d'autres minéraux pourraient être étudiés afin de déterminer leur influence sur l'évolution des molécules organiques dans les conditions simulées de la surface de Mars. Des expériences pourraient être menées en présence de minéraux ayant pu concentrer des molécules organiques au cours de l'histoire de Mars (cf. Tableau 2-3, page 92) : par exemple d'autres argiles (montmorillonite, saponite etc.), des évaporites tels que des sulfates hydratés, des sels, ou encore des carbonates ou de la silice (Farmer et Des Marais, 1999). Enfin, déterminer l'impact des processus d'oxydation pouvant avoir lieu en profondeur, à l'abri du rayonnement UV, dans les roches poreuses ou dans le régolithe martien, serait aussi une étude à mener. Une description de ces expériences futures et d'essais préliminaires est présentée en annexe I.

Les prochaines expériences pourraient également cibler d'autres molécules organiques potentiellement présentes à la surface de Mars tels que d'autres hydrocarbures ou de la matière organique insoluble issus des sources identifiées dans le Tableau 2-3. Par ailleurs, dans le cadre de la recherche de traces de vie passée sur Mars (Mustard *et al.*, 2013), il serait particulièrement intéressant d'étudier l'évolution chimique de molécules d'origine biologique (acides gras, porphyrines etc.) et de biomarqueurs (hopanoïdes, stéroïdes etc.).

Pour finir, notons que l'expérience acquise en terme de préparation des échantillons en présence de nontronite (cf. annexe I), et aussi en terme de simulation du flux UV (cf. annexe C), sera mise à profit dans le cadre de la future mission d'exposition d'échantillons en orbite basse terrestre (PSS, Photochemistry on the Space Station).

5.3. Guider et interpréter la recherche *in situ* de molécules organiques à la surface de Mars

Depuis le 6 août 2012, le robot Curiosity de la mission Mars Science Laboratory explore le cratère Gale à l'aide d'un ensemble d'instruments capables de caractériser, à l'aide de techniques inédites, la chimie organique du sol et des roches martiennes. Parmi

les objectifs principaux de la mission figure la recherche de molécules organiques dans le sol et dans les roches.

Les résultats obtenus suite à ce travail de thèse seront utiles à la fois pour guider et pour interpréter les analyses menées par Curiosity. En effet, les produits finaux issus de l'exposition aux UV des molécules étudiées (dérivés nitrile/isonitrile, cyanate d'ammonium) constituent des cibles prioritaires à rechercher à la surface. D'autre part, l'effet photo-protecteur induit par la nontronite suggère que les roches argileuses seraient effectivement des cibles intéressantes pour rechercher des molécules préservées du rayonnement UV. Cependant, cet effet protecteur n'est peut-être valable que pour certaines molécules (glycine), d'autres pouvant y subir des processus de dégradation (urée ?) (à confirmer). Les résultats obtenus par ces expériences de simulation seront donc aussi utiles pour interpréter les résultats des analyses.

Ces analyses ont commencé en octobre 2012 avec des prélèvements de régolithe au niveau d'une petite dune nommée "Rocknest" (Mahaffy *et al.*, 2013). Le principal instrument dédié à la détection et à l'identification des molécules organiques, SAM (pour Sample Analysis at Mars) a analysé ces prélèvements avec succès. Les résultats de ces analyses, encore préliminaires, révèlent entre autres l'absence d'hydrocarbures aromatiques (Figure 5-2a) (Cabane *et al.*, 2013) et la détection de nitriles (HCN, C_2H_3N) (Figure 5-2b) (Stern *et al.*, 2013).

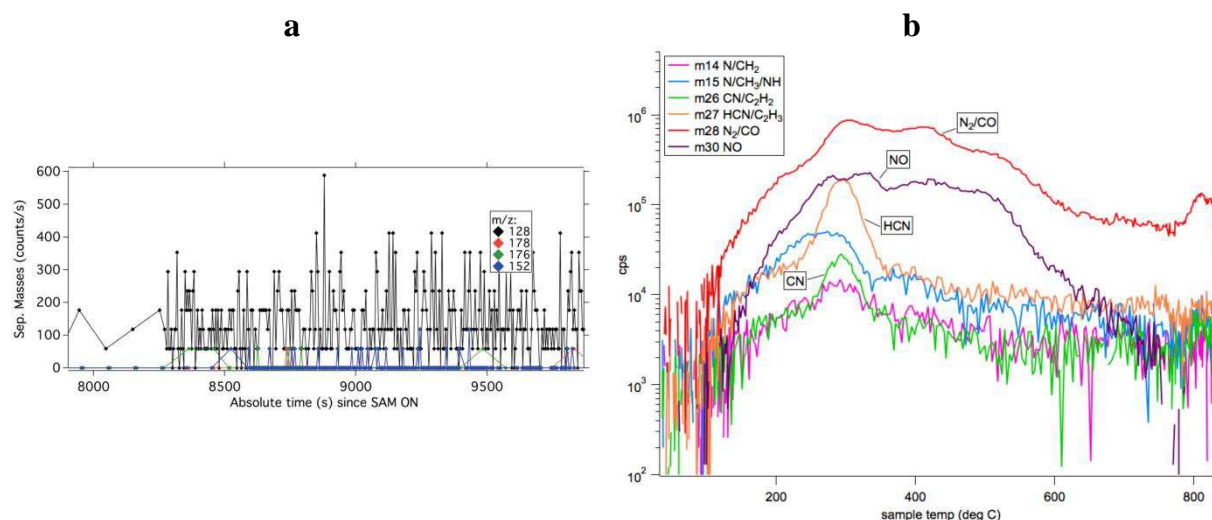


Figure 5-2 : (a) Chromatogramme obtenu suite à l'analyse d'un échantillon de régolithe provenant de la dune "Rocknest". Seuls sont représentés les signaux correspondant aux ions des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) à 2 ou 3 cycles (naphtalène, anthracène et phénanthrène). Aucun signal n'apparaît au dessus du bruit de fond, indiquant l'absence de HAP dans les gaz émis lors du chauffage de l'échantillon (Cabane *et al.*, 2013). (b) Pyrogramme (température en abscisse) obtenu suite au chauffage d'un échantillon de "Rocknest" et observation du signal correspondant aux ions de composés azotés dans le spectromètre de masse (Stern *et al.*, 2013).

Comme nous l'évoquions aux chapitres 2 et 3, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) ont pu être synthétisés sur Mars par de multiples voies et sont encore aujourd'hui apportés en quantité importante par le flux micrométéoritique. Les résultats préliminaires présentés Figure 5-2a pourrait être interprétés par l'absence d'HAP dans le régolithe martien (pour le confirmer, il sera nécessaire de vérifier l'absence de biais expérimentaux, de vérifier l'influence possible des perchlorates lors du chauffage etc.). Cette absence d'HAP dans le régolithe, si elle est confirmée, fait écho au résultat obtenu lors de l'exposition du chrysène au rayonnement UV simulé de la surface de Mars. Nous avons montré que le chrysène est dégradé en produits gazeux sans laisser de résidu solide. L'intégration du rendement quantique de photodissociation du chrysène dans un modèle prenant en compte le flux exogène et la dynamique du régolithe (excavation/enfouissement) pourrait permettre de déterminer si les HAP tels que le chrysène sont susceptibles de s'accumuler ou non dans le régolithe martien. Il serait ainsi possible d'interpréter la limite haute de HAP déduite des mesures effectuées par l'instrument SAM (Cabane *et al.*, 2013).

Concernant la détection de fragments de nitriles (CN, HCN) (Stern *et al.*, 2013) (Figure 5-2b) et peut-être d'acétonitrile (C_2H_3N) (Mahaffy *et al.*, 2013), un doute persiste encore sur leur origine : s'agit-il de fragments issus des échantillons de sol martien prélevés, ou bien de composés organiques apportés depuis la Terre (MTBSTFA, DMF) ? Si l'origine martienne de ces nitriles se confirme, leur présence dans le régolithe pourrait s'expliquer par des ferrocyanures ("FeCN") (Stern *et al.*, 2013) ou des composés organiques azotés de structures semblables à ceux formés lors de l'évolution de l'adénine sous irradiation UV simulée de la surface de Mars. Cette possibilité serait d'autant plus intéressante que nous avons montré que ces dérivés pourraient être photo-stables sur de longues périodes géologiques, et donc pourraient s'accumuler dans le régolithe.

Ces données préliminaires montrent que les simulations en laboratoire, associées aux modélisations numériques, sont des atouts majeurs pour interpréter les résultats obtenus sur le terrain par les missions *in situ* et ainsi mieux comprendre l'évolution des molécules organiques à la surface de Mars.

ANNEXES

ANNEXE A : Précision concernant la mesure du flux UV	243
ANNEXE B : Prise en compte de la variabilité du flux de la lampe UV	245
ANNEXE C : Reproduire le spectre UV atteignant la surface de Mars au laboratoire et en orbite basse.....	250
ANNEXE D : Mesures de l'épaisseur des échantillons.....	254
ANNEXE E : Diffractogrammes des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite	260
ANNEXE F : Traitement des spectres infrarouges	265
ANNEXE G : Cinétique de photolyse d'un dépôt solide de molécules organiques	269
ANNEXE H : Résultats de l'analyse des résidus solides par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)	280
ANNEXE I : Perspectives pour la simulation des processus d'oxydation à la surface et sous-surface de Mars	288
ANNEXE J : Publications et communications liées à ces travaux	292
ANNEXE K : Short English version.....	327

ANNEXE A : Précision concernant la mesure du flux UV

La lampe UV à arc de Xénon utilisée dans le dispositif MOMIE génère un flux de photons important dans le visible (cf. Figure 3-14, page 132). La mesure du flux UV entre 200 et 400 nm peut être faussée par la diffusion de lumière parasite provenant du rayonnement visible sur les détecteurs UVC et UVB du spectromètre.

Afin de prendre en compte cet effet, j'ai mesuré dans un premier temps le spectre entre 200 et 400 nm de longueur d'onde en plaçant à la sortie de la lampe un filtre coupant le rayonnement UV et transmettant le rayonnement visible au dessus de 408 nm (filtre KV408). Le spectre obtenu constitue donc une image de la lumière parasite parvenant sur les détecteurs UVC et UVB du spectromètre. Dans un second temps, j'ai effectué la même mesure mais sans le filtre. En soustrayant la contribution de la lumière parasite j'ai ainsi obtenu le spectre d'irradiance de la lampe dans l'UV.

Toutefois, cette mesure est difficilement reproductible entre 200 et 220 nm à cause de la variation de température des optiques et détecteurs du spectromètre entre les mesures. La Figure A-1 ci-dessous illustre l'apparition de bruit sur trois spectres d'irradiance obtenus à 5 minutes d'intervalle et pour lesquels la soustraction de la lumière parasite a été effectuée. Le spectre 1 a été obtenu juste après la mesure à l'aide du filtre donc à une température des optiques qui devait être similaire, mais les spectres 2 et 3 ont été obtenus 2 et 5 minutes plus tard donc pour des températures plus élevées, d'où l'apparition du bruit. Dans certains cas, le bruit est malgré tout présent, même pour des mesures plus rapprochées dans le temps.

En conséquence, l'incertitude liée à ce bruit a été prise en compte dans le calcul des flux de photons entre 200 et 250 nm, en prenant comme limite basse les valeurs corrigées et comme limite haute les valeurs faisant apparaître du bruit.

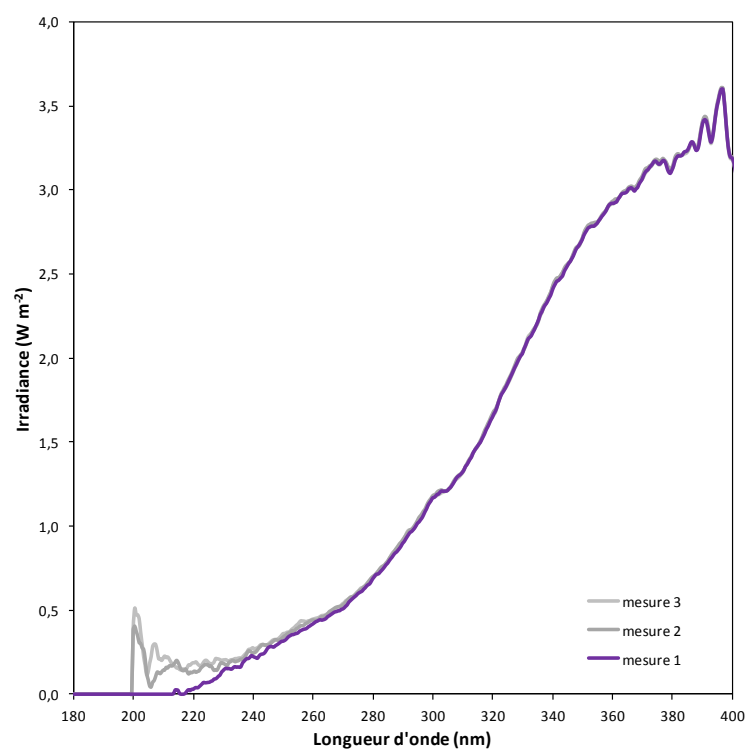


Figure A-1 : Spectre d'irradiance mesuré au niveau de l'échantillon dans le dispositif MOMIE au bout de 30 minutes de fonctionnement de la lampe (temps de chauffe atteint). La mesure a été reproduite 3 fois. Les mesures 2 et 3 montrent la présence de bruit entre 200 et 220 nm.

ANNEXE B : Prise en compte de la variabilité du flux de la lampe UV

La stratégie mise en place pour prendre en compte la variabilité du flux de la lampe UV est présentée au chapitre 3, paragraphe 3.3.5.4, page 124. Cette annexe fournit des détails sur l'évolution constatée du flux entre décembre 2011 et août 2012 et sur la manière dont cette évolution a été prise en compte dans le traitement des résultats expérimentaux.

B.1. Rappel du contexte

Pour rappel, entre décembre 2011 et août 2012 de nombreuses expériences d'irradiation ont été effectuées. Trois expériences d'irradiation d'un dépôt de glycine identique ont été menées pendant cette période pour suivre les variations du flux UV (dépôt n°1, n°2 et n°3, spectres infrarouges Figure B-3). Les trois valeurs de J_{glycine} déterminées lors de ces expériences sont présentées Figure B-1.

On constate que J_{glycine} , et donc le flux UV (via la relation établie par l'Équation 1, page 126), a diminué de près de 70% entre décembre 2011 et août 2012.

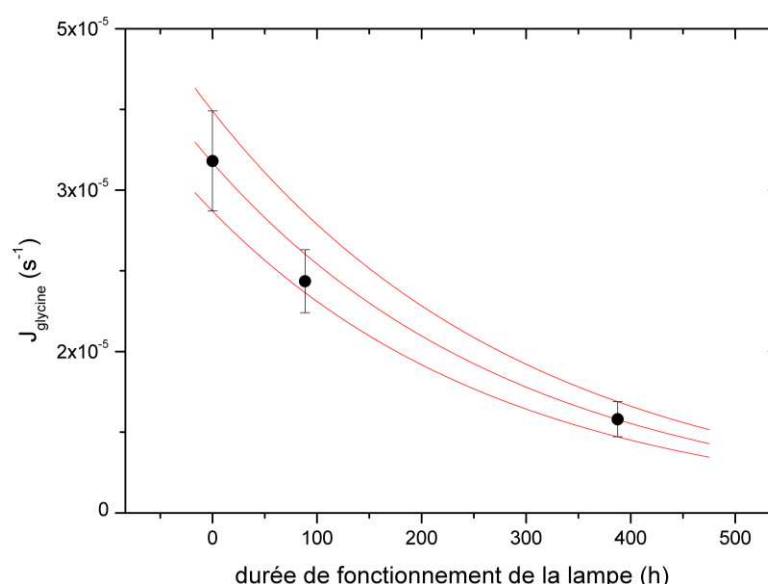


Figure B-1 : Valeurs du taux de photodissociation de la glycine J_{glycine} (en s^{-1}) déterminées par la réalisation de trois expériences étalon (points noirs) et extrapolées par une fonction exponentielle décroissante pour obtenir les J_{glycine} correspondant à chaque expérience faite durant cette période.

B.2. La dégradation des optiques : cause de la variation du flux à géométrie constante

La géométrie des systèmes optiques ayant été inchangée, cette baisse du flux peut être attribuée à plusieurs phénomènes de dégradation des propriétés de transmission des optiques listés page 124. En particulier, j'ai constaté la présence de dépôts blanchâtres et d'irisations sur les miroirs (huile siliconée ? produits de dégradation de matières plastiques ? centres colorés ?) ainsi que des irisations dans la matrice du hublot en silice fondue (centres colorés ?) (voir Figure B-2). Des traces étaient également visibles sur l'ampoule de la lampe. La baisse constatée du flux UV semble donc due en grande partie à la baisse de transmission des optiques, y compris l'ampoule.

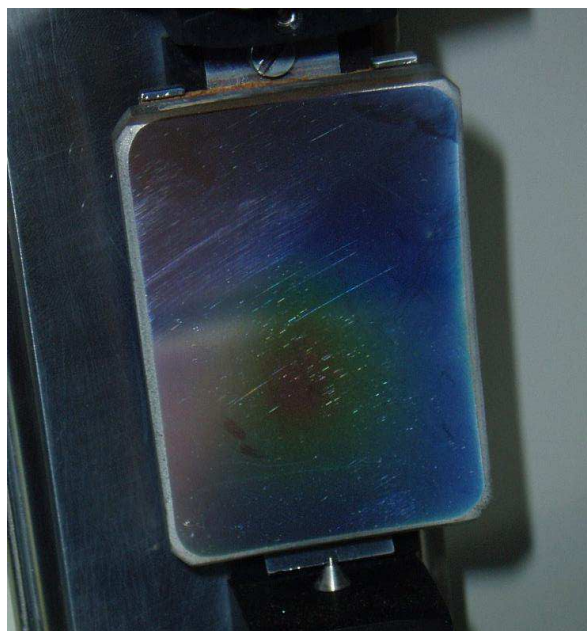


Figure B-2 : Photographie du miroir mobile concave en AlMgF2 assurant la focalisation du faisceau UV émis par la lampe à xénon sur la surface de l'échantillon situé dans le réacteur MOMIE. Cette photographie a été prise en août 2012, après environ 500 heures d'utilisation d'éclairement par la lampe.

B.3. Extrapolation des valeurs de $J_{glycine}$

Afin d'avoir des valeurs de $J_{glycine}$ cohérentes pour toutes les dates entre décembre 2011 et août 2012, il est nécessaire d'extrapoler les données. L'extrapolation via une fonction exponentielle décroissante semble en bon accord avec les données (coefficient de corrélation $R^2 = 0,986$) et avec l'observation des dégradations de transmission sur les optiques qui pourraient être dues à des processus suivant un pseudo ordre 1.

L'équation de la fonction exponentielle a été déterminée à l'aide des valeurs de $J_{glycine}$ issues des expériences 1 et 3 pour lesquels les dépôts possèdent des spectres infrarouges très similaires. La valeur de $J_{glycine}$ issue de l'expérience 2 n'a pas été prise en compte dans la régression car le spectre infrarouge de ce dépôt est différent (cf. Figure B-1 et B-3). Malgré des conditions de préparation identiques, la Figure B-3 montre que les intensités relatives des bandes infrarouges sont très différentes de celles des dépôts 1 et 3, sans doute en raison d'un état cristallin différent. Or on peut penser que l'état cristallin du dépôt influe sur le rendement quantique et/ou la section efficace d'absorption. Or, la grandeur « $\Phi_{glycine} \cdot \sigma_{glycine}$ » doit rester constante pour toutes les expériences déterminant $J_{glycine}$. On a donc exclu le point correspondant à l'expérience 2 dans la détermination de l'exponentielle décroissante (il demeure néanmoins à 70% dans l'intervalle de l'extrapolation).

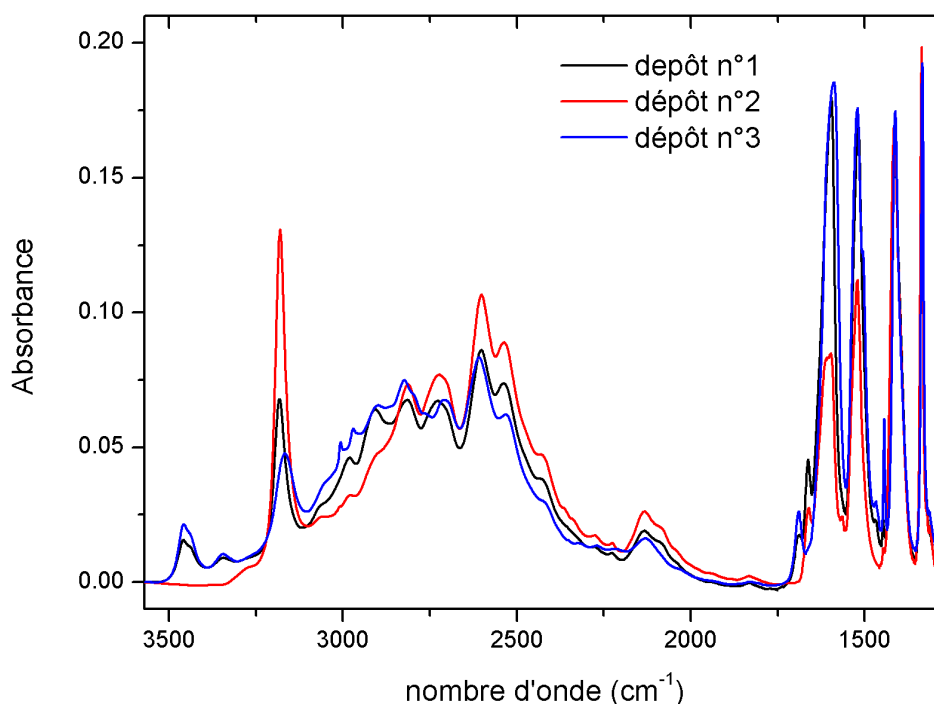


Figure B-3 : Spectres infrarouges des dépôts de glycine purs réalisés dans les mêmes conditions à l'aide du réacteur de sublimation. Leur épaisseur est identique à 295 ± 19 nm. Les dépôts n°1 et n°3 ont des spectres infrarouges très semblables, le spectre du dépôt n°2 est différent probablement en raison d'un état cristallin différent.

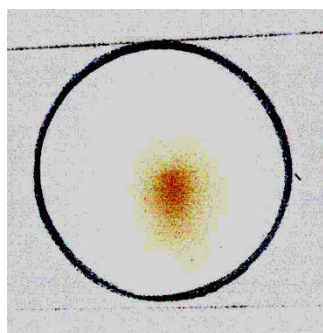
B.4. Conclusion et perspectives relatives à l'utilisation de la glycine dans les expériences « étalon »

A posteriori, il s'avère que la glycine n'était peut-être pas la molécule la plus adaptée pour effectuer les expériences « étalons » en raison de sa propension à adopter divers modes de cristallisation (α , β ou γ) en fonction des conditions de dépôts, d'humidité etc. :

- Difficile de contrôler la cristallinité lors du dépôt (cf. Figure B-3),
- Changement de cristallisation au cours des expériences d'irradiation, ce qui induit une barre d'erreur non négligeable sur la détermination de sa cinétique de photodécomposition, et donc sur les recalages temporels des autres expériences de simulation.

B.5. Variation de J_{glycine} à cause de la focalisation du flux UV sur l'échantillon

Une des raisons expliquant que l'hypothèse « J_{glycine} est proportionnel au flux de photons intégré entre 200 et 250 nm ($F_{200-250\text{ nm}}$) » n'est pas vérifiée pourrait être que l'éclairement de l'échantillon par le faisceau de la lampe n'est pas homogène et qu'il varie après chaque nettoyage de la lampe.



inhomogène.

Il est difficile d'observer la surface éclairée par le faisceau lors des focalisations. Afin d'obtenir une image de l'éclairement de la surface d'une fenêtre échantillon en MgF_2 , j'ai positionné une feuille de papier à la place de la fenêtre pendant plusieurs minutes d'irradiation. Le jaunissement de la feuille sous l'effet des rayonnements UV et des infrarouges émis par la lampe permet d'avoir une image de la focalisation (ci-contre). On constate effectivement que l'éclairement de l'échantillon est

Le schéma présenté Figure B-4 illustre deux cas de figure pour lesquels le flux mesuré par la sphère intégrante est identique mais l'éclairement (en jaune) de l'échantillon (en vert) est différent. Le hublot en MgF_2 supportant l'échantillon est coloré en noir.

- Dans le cas n°1, le flux est très intense localement mais une partie de l'échantillon voit peu ou pas de photons.
- Dans le cas n°2, le flux intégré sur toute la surface du hublot est identique au cas n°1 mais le point focal n'est pas situé sur l'échantillon, permettant à celui-ci d'être éclairé plus uniformément que dans le cas n°1.

L'expérience de photolyse se traduira par une valeur de $J_{glycine}$ plus faible dans le cas n°1 que dans le cas n°2.

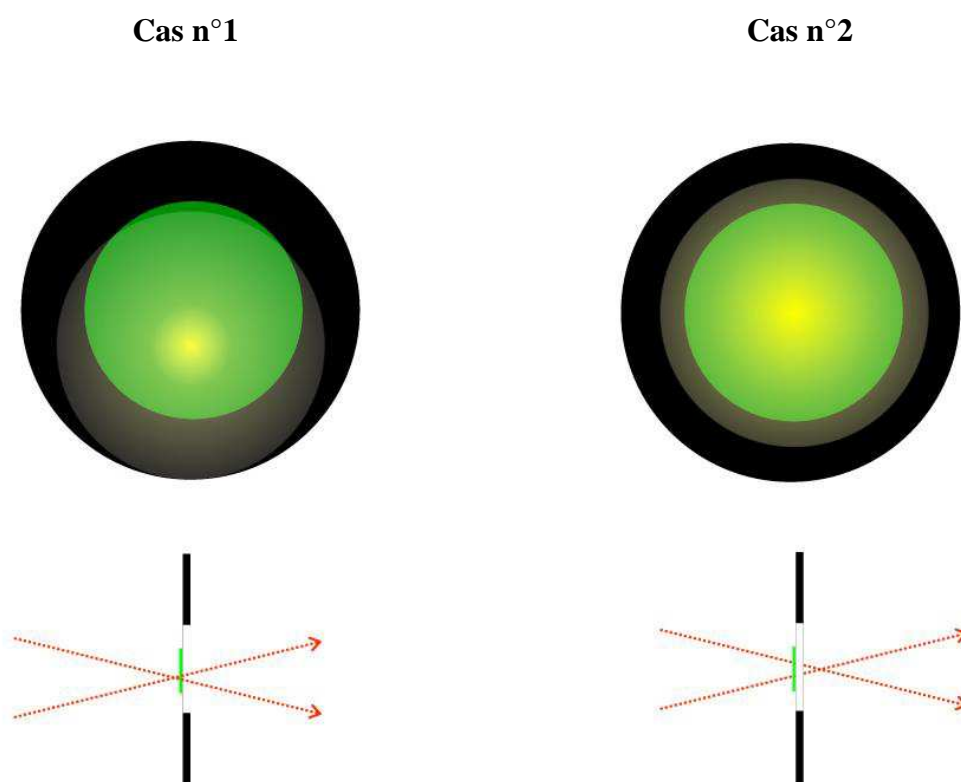


Figure B-4 : Schéma présentant deux cas de figure pour lesquels le flux mesuré par la sphère intégrante est identique mais l'éclairement (en jaune) de l'échantillon (en vert) est différent. Le hublot en MgF2 supportant l'échantillon est coloré en noir. (cf. texte ci-dessus)

ANNEXE C : Reproduire le spectre UV atteignant la surface de Mars au laboratoire et en orbite basse

C.1. L'irradiance UV à la surface de Mars : la donnée des modèles

Actuellement, la surface de Mars reçoit davantage de radiations que la Terre dans le domaine 200-300 nm (Figure C-1). Cela a été démontré par plusieurs études théoriques basées sur des modèles physico-chimiques de l'atmosphère martienne. L'atmosphère actuelle de Mars possède une couche d'ozone négligeable et la transmission des rayons ultraviolets du Soleil jusqu'à la surface est principalement commandée par les 6 mbar de dioxyde de carbone composant près de 95% de l'atmosphère. Ainsi, aucun photon en dessous de 190 nm ne parvient à la surface de Mars car la section efficace d'absorption du CO₂ augmente très fortement à ces longueurs d'onde (Kuhn et Atreya 1979). D'autres composants atmosphériques (O₃, O₂, CO, NO_x et les aérosols) participent à l'extinction du rayonnement UV, principalement entre 200 et 300 nm.

Afin d'étudier l'évolution chimique de molécules organiques à la surface de Mars, il est important de reproduire au mieux le spectre UV modélisé, en particulier la longueur d'onde de coupure à 190 nm.

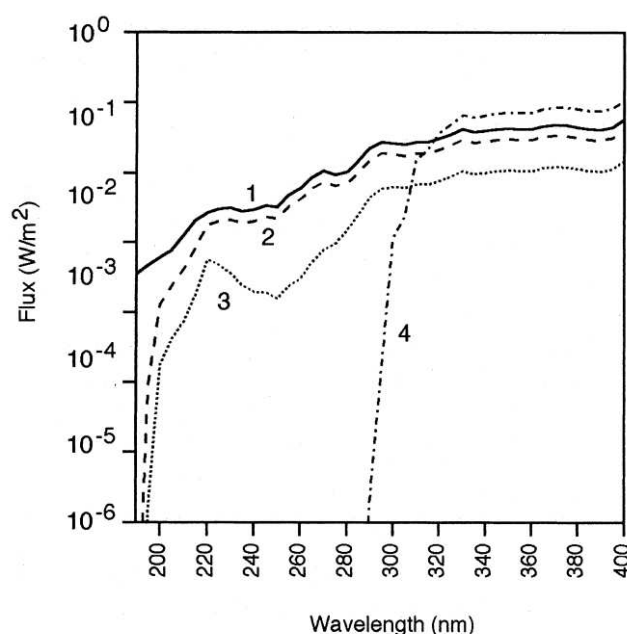


Figure C-1 : Courbes d'irradiance entre 190 et 400 nm extraites de Cockell 1999. (1) Spectre solaire incident au sommet de l'atmosphère martienne, (2) Spectre reçu à la surface de Mars pour un angle zénithal de 0°, (3) Spectre reçu à la surface de Mars à 60°N au printemps, en présence d'ozone, pour un angle zénithal de 40°, (4) Spectre reçu à la surface de la Terre pour un angle zénithal de 0°.

C.2. Etude de la transmittance des optiques permettant de simuler l'irradiance UV à la surface de Mars : applications à la simulation en laboratoire et en orbite.

Pour reproduire le spectre UV atteignant la surface de Mars, une lampe UV est utilisée dans le dispositif MOMIE. En effet, le spectre de cette lampe est proche de celui fourni par les modèles théoriques de la surface de Mars, avec une forte chute du flux de photons à 200 nm (cf. Figure 3-14, page 132). En 2007, pour s'assurer de ne pas envoyer sur les échantillons de photons plus énergétiques que 190 nm, un hublot en silice fondue, de longueur d'onde de coupure de 185 nm (données constructeur), a été placé sur le chemin optique du faisceau UV. Par ailleurs, le spectre de la lampe avait été mesuré à l'aide d'un monochromateur Jobin-Yvon et montrait une coupure nette du flux UV à 190 nm (Stalport *et al.* 2007).

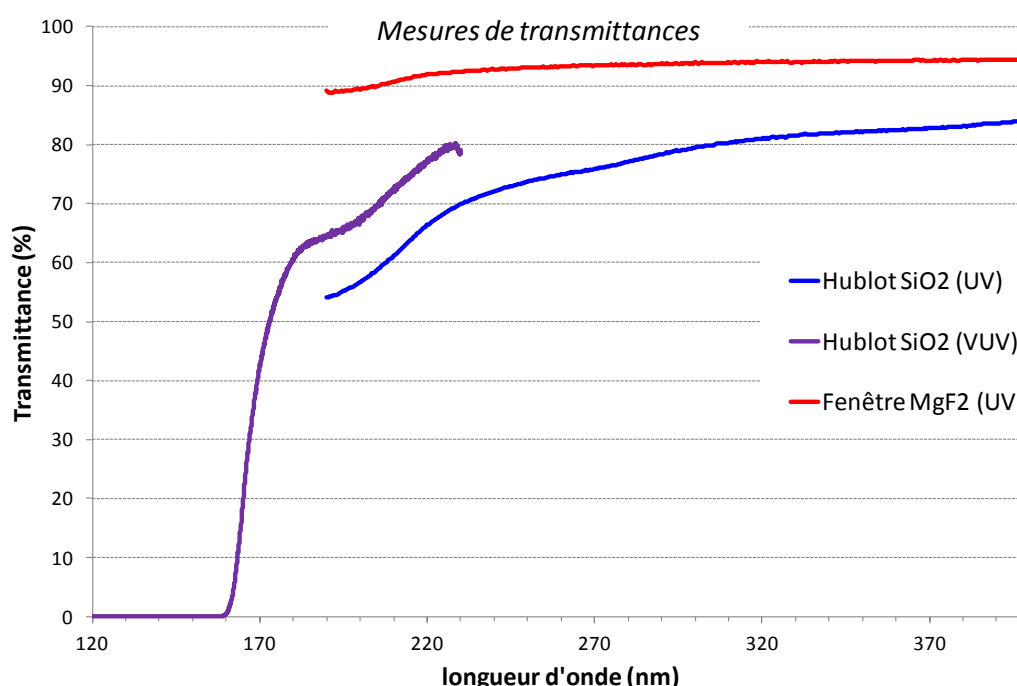


Figure C-2 : Transmittance des optiques (fenêtre en MgF2 et hublot en silice fondue) utilisées dans le dispositif de simulation MOMIE, mesurées avec un spectromètre UV-Visible et un spectromètre VUV. Le hublot en silice fondu ne transmet pas de photons en dessous de 160 nm. Sa longueur d'onde de coupure (transmittance de 50%) est de 175 nm. Quant au MgF2, il transmet correctement le rayonnement sur toute la gamme étudiée.

En 2012, dans le cadre de ce travail, j'ai pu profiter de l'acquisition d'un spectromètre VUV au LISA pour vérifier la transmission du hublot en silice fondue. Le résultat, présenté Figure C-2, montre que le hublot possède une longueur d'onde de

coupure significativement plus faible que celle annoncée par le constructeur : elle est de 175 nm et la transmittance du hublot n'est nulle qu'en dessous de 160 nm. D'autre part, la coupure à 190 nm observée lors de la mesure de 2007, effectuée sous balayage d'air ambiant, pourrait être due au dioxygène atmosphérique qui absorbe à partir de cette longueur d'onde.

Face à ce constat, il était donc nécessaire d'effectuer une nouvelle mesure du spectre UV émis par la lampe et en parallèle de rechercher d'autres matériaux pouvant offrir une coupure nette vers 190 nm.

J'ai donc fait l'acquisition d'un système optique et d'un spectroradiomètre permettant la mesure de l'irradiance spectrale reçue par les échantillons dans les mêmes conditions que lors des simulations (même trajet optique, même atmosphère de diazote). Les résultats sont présentés au chapitre 3 (Figure 3-9, page 122) et indiquent bien une inflexion du flux de photons vers 200-220 nm, mais 200 nm étant à la limite de détection du spectromètre, la mesure de l'irradiance est affectée d'une forte incertitude (cf. annexe A). À l'avenir, l'acquisition d'un spectromètre sensible à l'UV lointain (jusqu'à 165 nm), pourrait fournir des informations plus précises dans cette gamme de longueur d'onde.

Par ailleurs, afin de couper tout rayonnement de longueur d'onde inférieure à 190 nm, j'ai effectué une recherche de matériau adapté. Le spectre de transmittance mesuré Figure C-2 pour le hublot en silice fondue (ou silice synthétique) utilisé dans le dispositif MOMIE montre qu'il peut transmettre des photons de 160 à 190 nm, ce que l'on souhaite éviter si l'on veut reproduire correctement l'apport d'énergie via les photons UV à la surface de Mars.

Dans le cas de notre expérience en laboratoire, la lampe UV elle-même est constituée de matériaux absorbant le rayonnement UV dans cette gamme de longueur d'onde : l'ampoule (coupure à 185 nm), la lentille en silice fondue, les miroirs. Donc le nombre de photons de longueur d'onde inférieure à 190 nm parvenant à l'échantillon serait faible par rapport aux longueurs d'onde supérieures. En revanche, pour les expériences d'exposition d'échantillon en orbite basse, la transmission des hublots utilisés est beaucoup plus critique, la source de lumière étant le Soleil direct, non filtré par l'atmosphère. Les expériences de simulation de l'évolution d'échantillons dans les conditions de la surface de Mars menées en orbite basse lors de la mission PROCESS sur EXPOSE-E en 2008-2009 ont utilisé des hublots en silice synthétique (courbe bleue sur la Figure C-3). Ces hublots ne reproduisant pas correctement la transmittance de l'atmosphère martienne, j'ai donc cherché d'autres matériaux plus adaptés. Il s'est avéré que des hublots en bromure de potassium (KBr) pourraient être tout à fait adaptés pour simuler la transmission d'une atmosphère martienne. En effet, comme le montre la Figure C-3, ils ne transmettent aucun photon de longueur d'onde inférieure à 200 nm. Ainsi, des hublots en KBr seront utilisés pour filtrer le rayonnement solaire pour les cellules

destinées à reproduire l'irradiation à la surface de Mars qui seront envoyées prochainement lors de la mission d'exposition en orbite basse PSS (Photochemistry on the Space Station) sur EXPOSE R2. À l'avenir, l'utilisation de tels hublots en KBr pourrait également être intéressante au laboratoire pour tester l'influence de photons de longueur d'onde inférieure à 190 nm sur l'évolution chimique des échantillons.

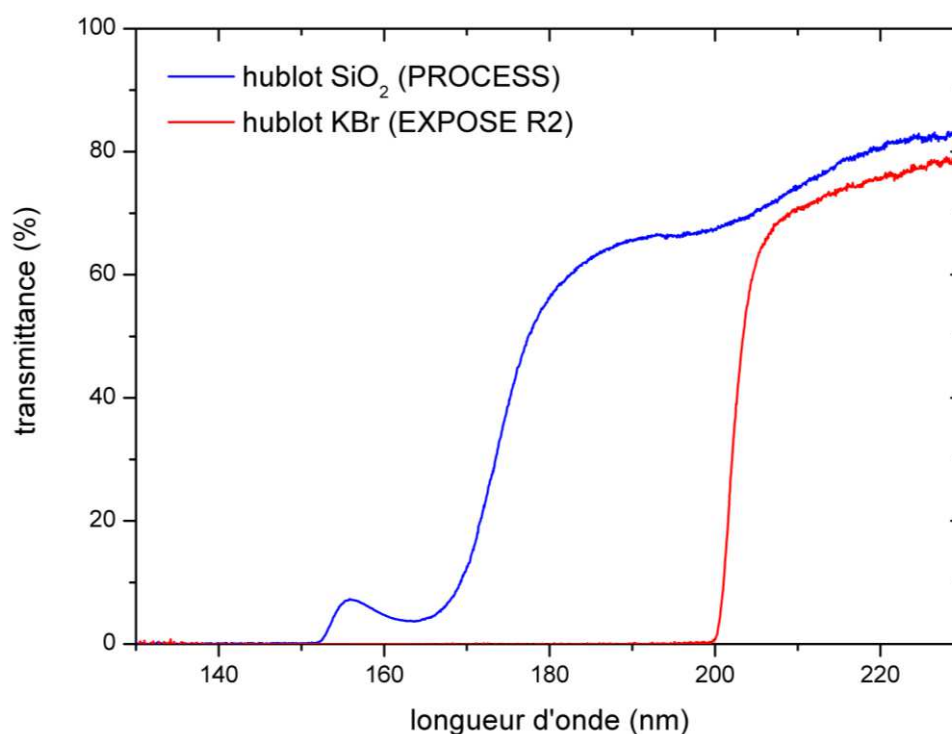


Figure C-3 : Transmittances entre 130 et 230 nm d'un hublot de silice fondue (ou silice synthétique, SiO₂) utilisé dans les cellules « martiennes » de l'expérience en orbite basse PROCESS, et d'un hublot de bromure de potassium (KBr) qui équipera les nouvelles cellules de l'expérience PSS sur EXPOSE R2.

ANNEXE D : Mesures de l'épaisseur des échantillons

D.1. Epaisseurs des échantillons étudiés

Le tableau ci-dessous présente les mesures d'épaisseur effectuées sur les échantillons ayant subi les expériences de simulation de phase 1 (molécules organiques pures exposées aux UV seuls).

Molécule	Expérience N°	Mesure directe par interférométrie	Estimation via méthode d'étalonnage infrarouge
Glycine	070912	229±47	295±19
	281211		
	230712		
	230212		
	290812	286±59	322±80
	030912	460±95	499±80
Urée	020712	pas de frange	164±257
	141211	pas de frange	119±257
Adénine	310112	pas de frange	27±32
	170412	pas de frange	70±32
	240112	100±3	106±32
Chrysène	140212	35±7	38±103
Trianhydride d'acide mellitique	060312	pas de frange	33±70

Tableau D-1 : Epaisseurs des échantillons de molécules organiques pures ayant été exposés aux UV seuls lors des expériences de simulation de phase 1 (partie 4.1). Les valeurs en gras sont celles qui ont été utilisées pour les calculs.

Pour chaque échantillon, une mesure directe par interférométrie a été tentée lors de la formation du dépôt dans le réacteur de sublimation/recondensation, mais celle-ci n'est pas toujours concluante en raison de la saturation du signal reçu par la photodiode (adénine, trianhydride d'acide mellitique) ou de l'extinction du faisceau laser par la molécule déposée (urée). La mise en place d'une méthode d'estimation de l'épaisseur à l'aide des spectres infrarouges des échantillons, via la réalisation de courbes d'étalonnage pour chaque molécule (cf. paragraphe suivant) a permis de déterminer l'épaisseur des échantillon étudiés lorsque des données interférométriques directes n'étaient pas disponibles.

D.2. Etalonnage entre mesures d'épaisseur et aires infrarouges

Afin de pouvoir évaluer l'épaisseur d'un dépôt pur de molécules organiques à l'aide de la donnée de son spectre infrarouge par transmission, j'ai réalisé des droites d'étalonnage liant l'épaisseur mesurée au microscope interférométrique à l'aire d'une bande ou d'un domaine spectral caractéristique de la molécule dans l'infrarouge.

Les droites d'étalonnage obtenues pour toutes les molécules étudiées sont présentées ci-dessous. L'épaisseur mesurée au microscope interférométrique (en nm) est tracée en fonction de l'aire infrarouge mesurée (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$).

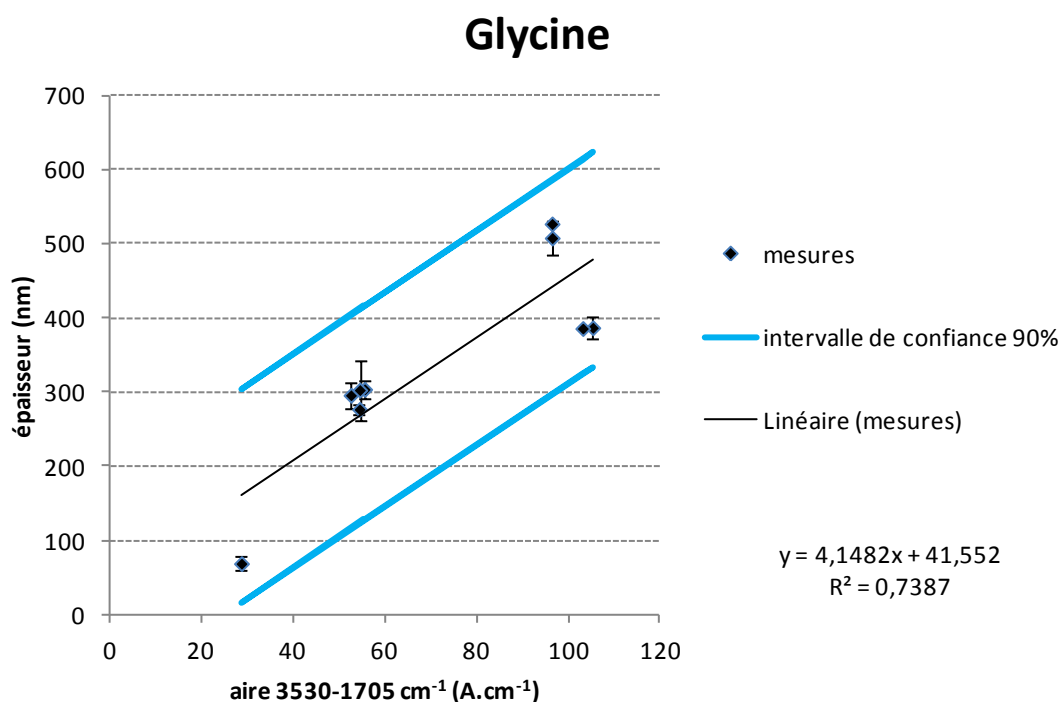


Figure D-1: Courbe d'étalonnage obtenue pour les dépôts de glycine.

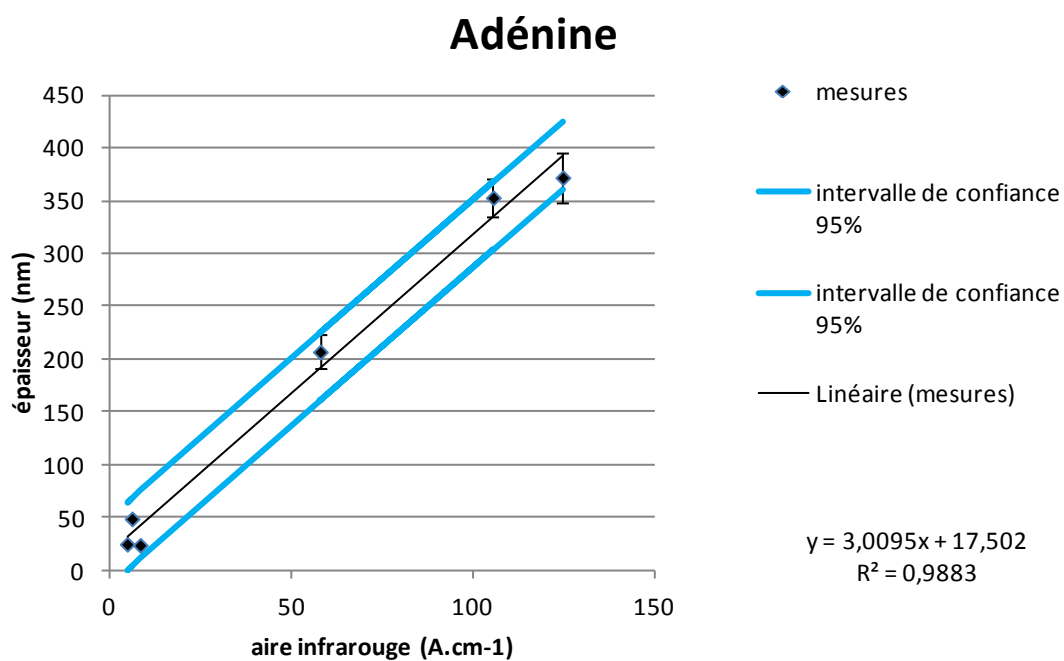


Figure D-2 : Courbe d'étalonnage obtenue pour les dépôts d'adénine.

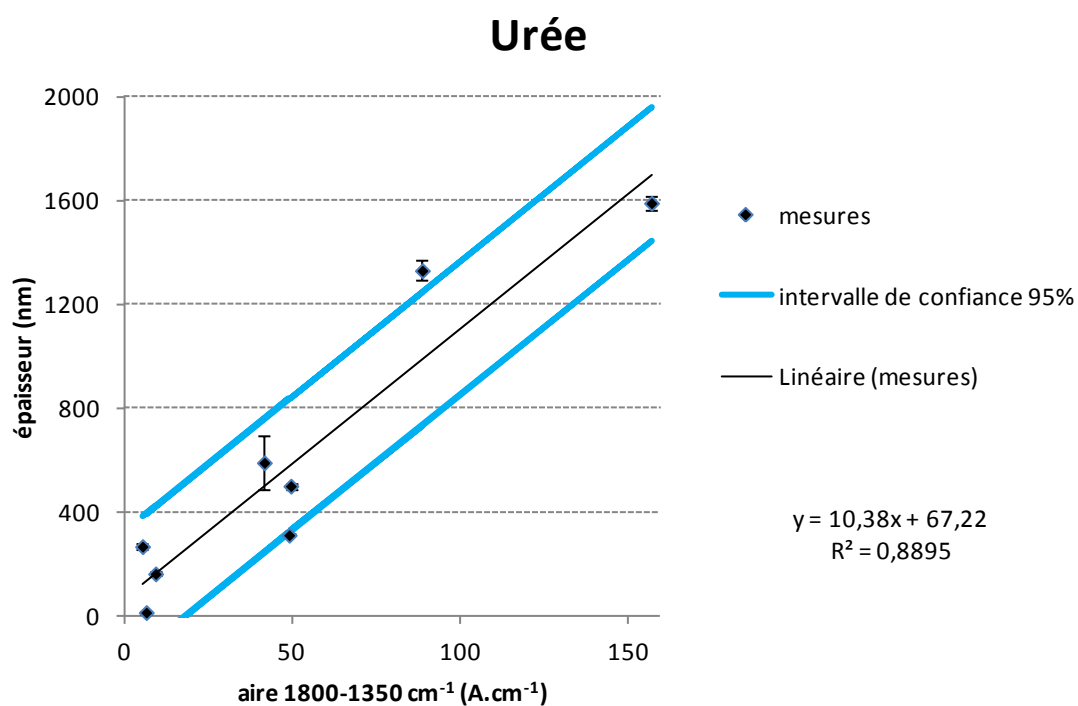


Figure D-3 : Courbe d'étalonnage obtenue pour les dépôts d'urée.

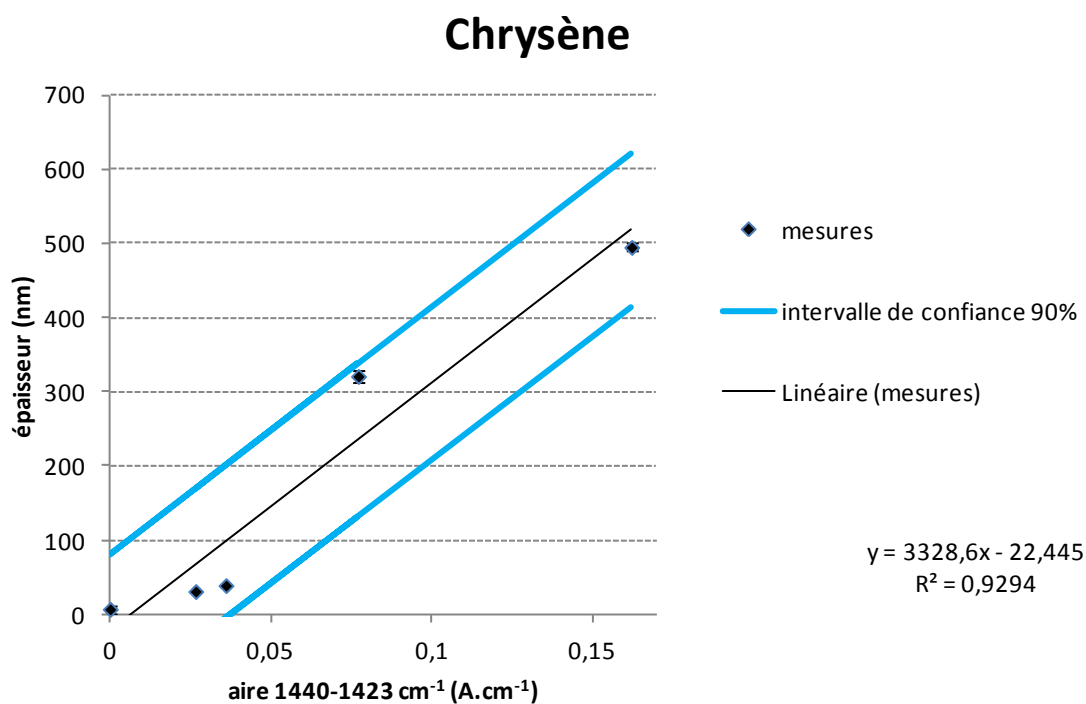


Figure D-4 : Courbe d'étalonnage obtenue pour les dépôts d'adénine.

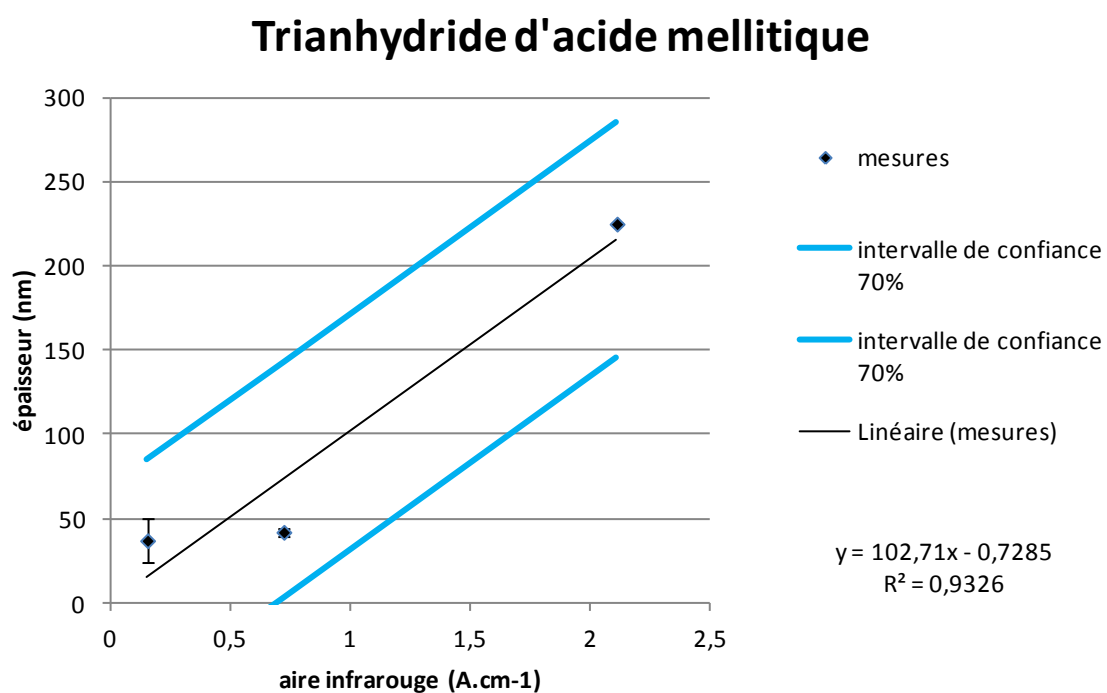
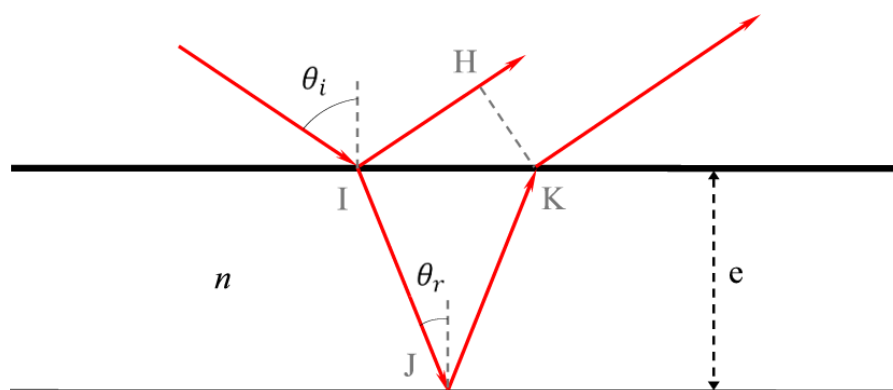


Figure D-5 : Courbe d'étalonnage obtenue pour les dépôts d'adénine.

D.3. Calcul de la différence de marche dans un dépôt fin de molécules organiques

La mesure directe de l'épaisseur du dépôt de molécules organiques par interférométrie lors de sa formation dans le réacteur de sublimation/recondensation nécessite de connaître la différence de marche δ des rayons lumineux consécutive à leur réfraction à la surface et à l'intérieur du dépôt organique (cf. § 3.4.3.3).

Le calcul de la différence de marche δ est présenté ci-dessous.



$$\text{Par définition } \delta = IJK - IH$$

avec :

$$IJK = 2 \times IJ = 2 \times \frac{ne}{\cos(\theta_r)} \text{ d'après le principe de Fermat,}$$

$$IH = IK \times \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_i\right) = IK \times \sin(\theta_i)$$

$$\text{or } IK = 2e \tan(\theta_r) \text{ d'où :}$$

$$IH = 2e \tan(\theta_r) \sin(\theta_i)$$

$$\text{or d'après la loi de Snell-Descartes : } \sin(\theta_i) = n \sin(\theta_r), \text{ d'où :}$$

$$IH = 2ne \tan(\theta_r) \sin(\theta_r)$$

Au final, on a donc :

$$\delta = \frac{2ne}{\cos(\theta_r)} - 2ne \tan(\theta_r) \sin(\theta_r)$$

$$\delta = 2 n e \left(\frac{1}{\cos(\theta_r)} - \tan(\theta_r) \sin(\theta_r) \right)$$

or, $\tan(\theta_r) = \frac{\sin(\theta_r)}{\cos(\theta_r)}$ et $\cos^2(\theta_r) + \sin^2(\theta_r) = 1$, d'où :

$$\delta = 2 n e \cos(\theta_r)$$

ANNEXE E : Diffractogrammes des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite

L'objectif de ces mesures par diffraction des rayons X est de déterminer si une partie des molécules de glycine, d'urée et d'adénine présentes dans l'échantillon s'est intercalée dans l'espace interfoliaire de la nontronite (cf. § 3.4.2.2). Selon la loi de Bragg, cette intercalation se traduit le plus souvent par une diminution de la valeur de l'angle du pic de diffraction (001) correspondant à l'espace interfoliaire. Les diffractogrammes obtenus pour chaque échantillon sont présentés ci-dessous.

Ces diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre X'pert pro (Panalytical), fonctionnant à 40 kV et 40 mA. Cet appareil était équipé d'un tube de Cobalt générant les rayons X, avec en sortie un filtre de fer, un masque de 10 mm, une fente de divergence de $1/2^\circ$, une fente d'anti-diffusion de 1° et des fentes de Soller 0,04 rad. Le détecteur utilisé était un X'celerator (détecteur multi-canaux). Les analyses ont été effectuées sur une plage angulaire de 1° à 60° , par pas de $0,0334^\circ$, et avec un temps de 200 s par pas. Ce programme a été répété 18 fois pour chaque échantillon.

E.1. Pic de diffraction (001)

Le pic de diffraction (001), obtenu vers $2\theta = 7^\circ$ pour la nontronite, s'est avéré très mal résolu sur les diffractogrammes obtenus, que ce soit en l'absence ou non de molécules organiques. La Figure E-1 présente la superposition des diffractogrammes obtenus au niveau de ce pic de diffraction. En raison de la mauvaise résolution du pic (001), les données obtenues ne permettent pas de conclure quant à une intercalation ou non des molécules dans l'espace interfoliaire de la nontronite. L'aspect mal résolu du pic de diffraction à (001) indique un empilement hétérogène des feuillets au sein des échantillons en présence ou en l'absence de molécules organiques.

Une analyse des échantillons par microscopie électronique à transmission (MET) sera effectuée pour apporter une réponse définitive sur l'intercalation ou non des molécules dans l'espace interfoliaire de la nontronite.

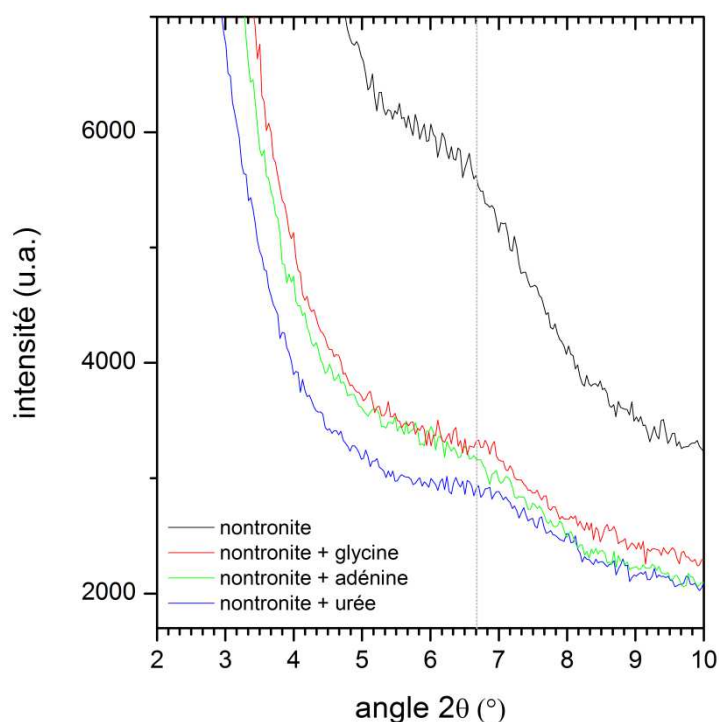


Figure E-1 : Superposition des diffractogrammes obtenus pour chaque échantillon au niveau du pic de diffraction (001) vers $2\theta = 7^\circ$.

E.2. Diffractogramme de la nontronite seule

Les pics de diffraction obtenus Figure E-2 correspondent à une nontronite de formule brute $(\text{Fe, Al}) (\text{Si, Al})_2 \text{O}_5 (\text{OH}) x\text{H}_2\text{O}$ (via Gruner, Am. Mineral, 20, 478 (1935)). La formule brute calculée à partir des quantités de sels initialement introduites est $(\text{Fe}_{1,75}, \text{Al}_{0,31}) (\text{Si}_4) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$.

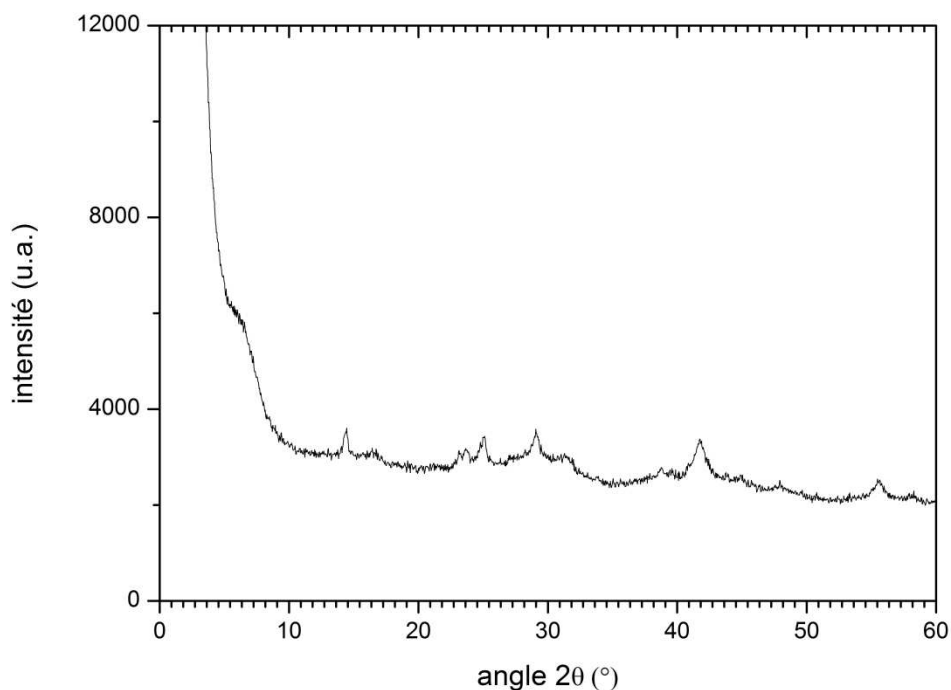


Figure E-2 : Diffractogramme de la nontronite seule

E.3. Diffractogramme de l'échantillon de glycine en présence de nontronite

Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de molécules organiques en présence de nontronite possèdent des pics de diffraction très intenses dus à la présence des molécules sous leur forme cristalline, entre les grains d'argile (Figure E-3). Les pics de diffractions dus à la nontronite (cf. Figure E-2) sont également visibles, mais à des intensités beaucoup plus faibles.

Le diffractogramme présenté Figure E-3 permet d'identifier la phase cristalline de la glycine présente dans l'échantillon comme étant de la glycine α (via NIST Monograph 25, 17, 34 (1980)).

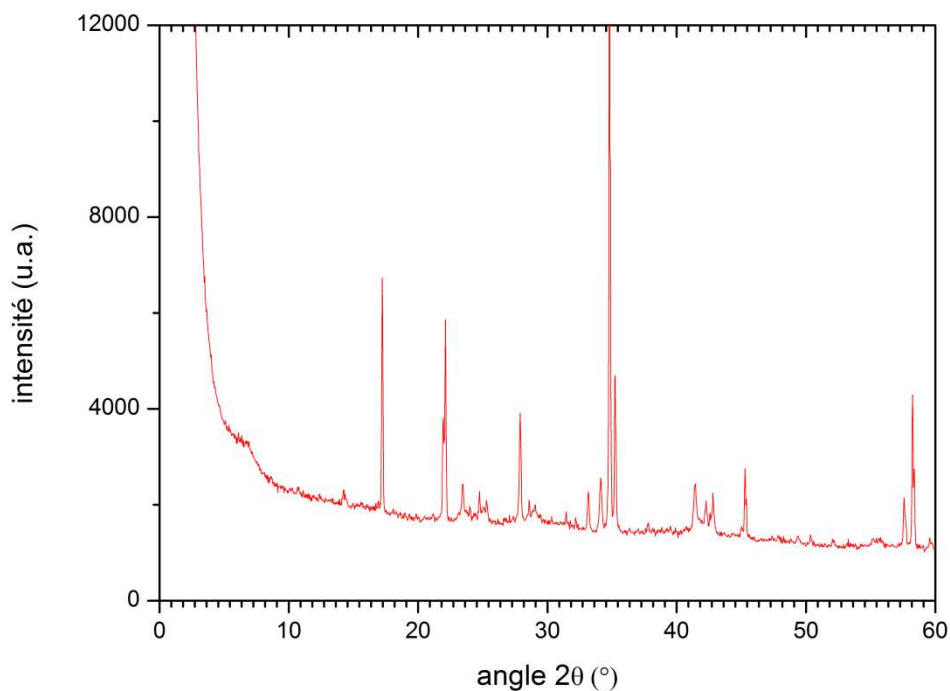


Figure E-3 : Diffractogramme d'un échantillon de glycine en présence de nontronite.

E.4. Diffractogramme de l'échantillon d'urée en présence de nontronite

Le diffractogramme présenté Figure E-4 permet d'identifier la phase cristalline de l'urée (via Guth H , Heger G , Klein S , Treutmann W , Scheringer C , Zeitschrift fur Kristallographie , 153 (1980) p.237-254).

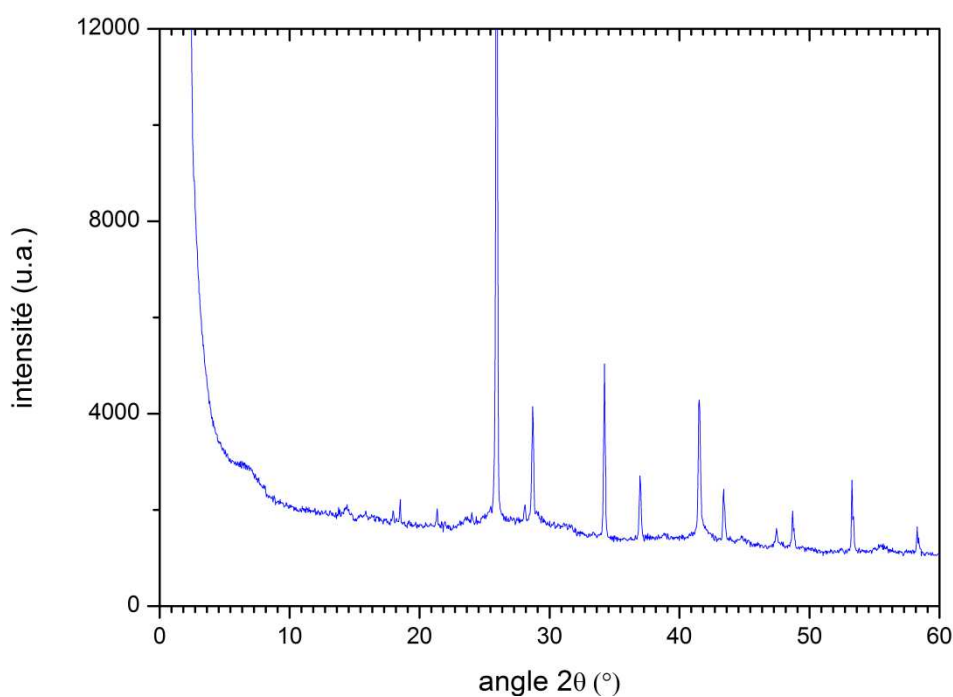


Figure E-4 : Diffractogramme d'un échantillon d'urée en présence de nontronite.

E.5. Diffractogramme de l'échantillon d'adénine en présence de nontronite

Le diffractogramme présenté Figure E-5 permet d'identifier la phase cristalline de l'adénine (prédite via Institute of Physics, Univ. College, Cardiff, Wales, ICDD Grant-in-Aid).

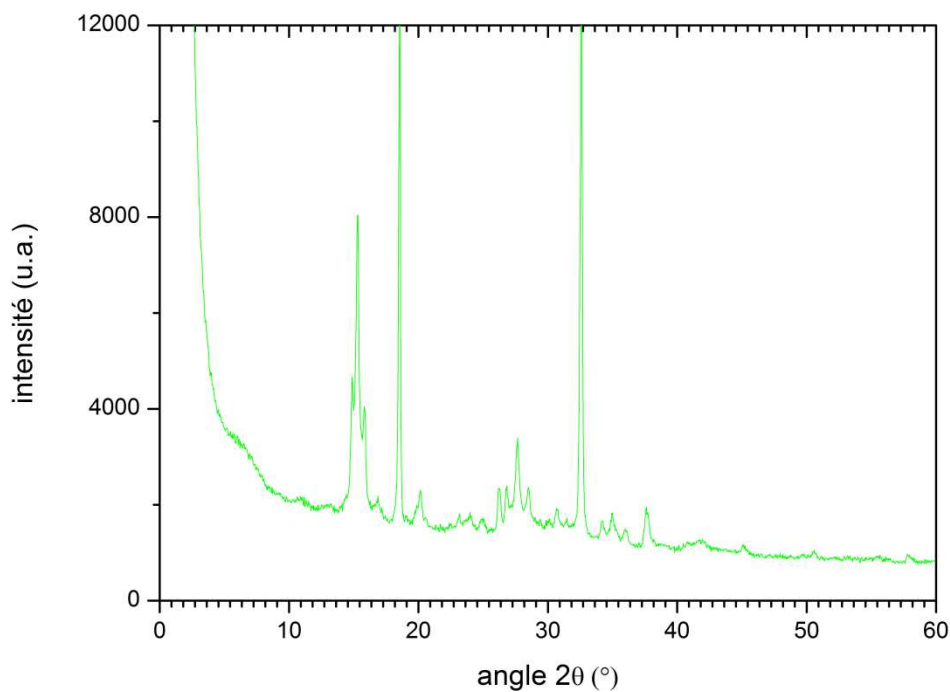


Figure E-5 : Diffractogramme d'un échantillon d'adénine en présence de nontronite.

ANNEXE F : Traitement des spectres infrarouges

F.1. Variabilité du signal infrarouge

Afin de prendre en compte la variabilité du signal infrarouge pour le traitement des spectres acquis au cours des expériences de simulation, j'ai effectué une expérience d'irradiation d'une fenêtre en MgF_2 vide, ne contenant pas de dépôt. La Figure F-1 présente les spectres infrarouges en absorbance (calculés à partir du spectre « MgF_2 +UV 0 min, -51°C ») obtenus durant cette expérience. On observe plusieurs variations du signal infrarouge, certaines liées à la durée de fonctionnement du spectromètre infrarouge, d'autres liées à la variation de température de la fenêtre en MgF_2 . Mais aucune de ces variations n'est causée par l'irradiation UV comme le montrent les 3 spectres acquis à 839 min et 2003 min d'irradiation mais pour des températures ou à des horaires différents (Figure F-1). Cela indique que l'irradiation UV ne cause pas de formation de dépôt ou de dégradation de la transmission infrarouge des fenêtres en MgF_2 qui puisse nuire au traitement des spectres sur la durée d'une expérience de simulation.

Les variations observées sur la Figure F-1 sont liées :

- Aux gaz traces présents dans la boîte à gants (H_2O et CO_2), dont la concentration diminue légèrement avec la durée de l'expérience,
- À la pollution du spectromètre IRTF par de l'huile siliconée (liquide cryogénique, polyméthylsiloxane) à 2962 et 1261 cm^{-1} , dont le signal augmente avec la durée de l'expérience (lié à l'échauffement du spectromètre ?),
- À la variabilité de la source ou du détecteur du spectromètre FTIR qui engendre des déformations de la ligne de base (cf. flèches « spectro. » Figure F-1),
- À la température des fenêtres de MgF_2 qui influe fortement sur leur fréquence de coupure vers $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (cf. flèche « MgF_2 ($T^\circ\text{C}$) » Figure F-1).

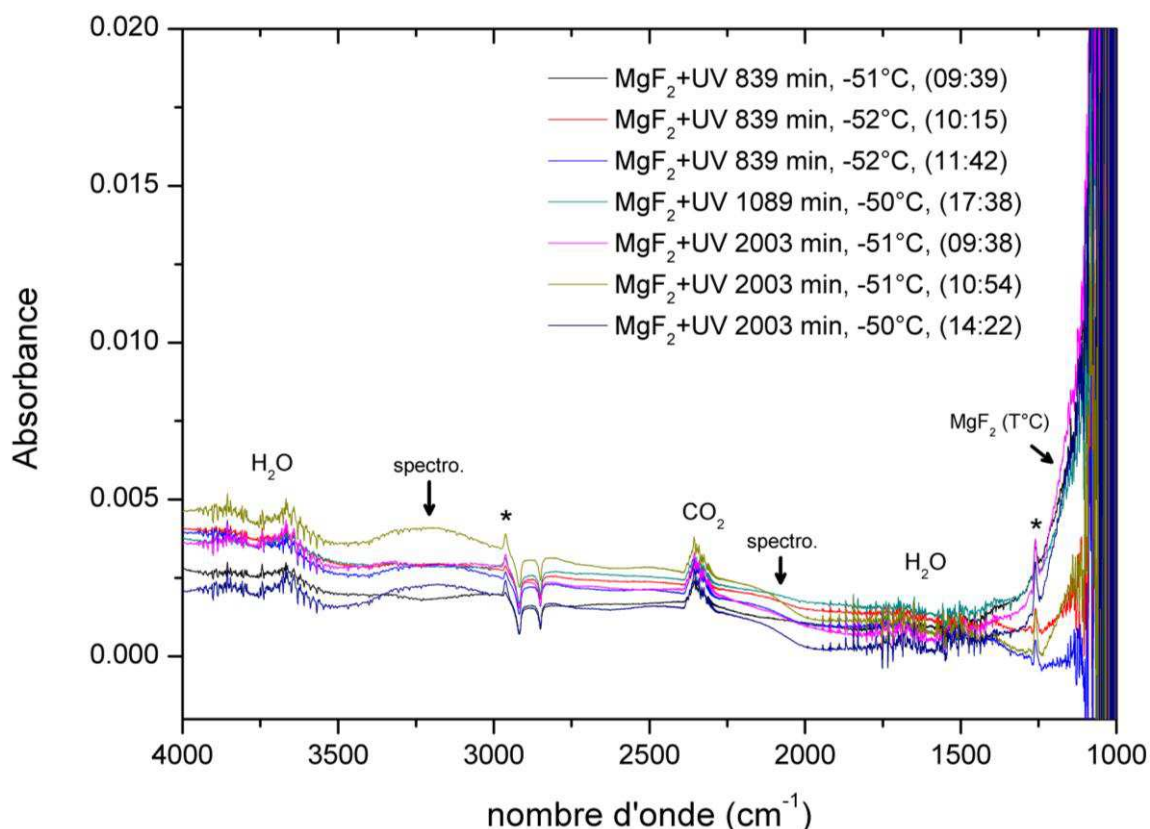


Figure F-1 : Spectres infrarouges (100 scans, résolution 2cm-1) obtenus avec le dispositif MOMIE lors d'une expérience d'irradiation UV d'une fenêtre MgF₂ échantillon vide. La légende indique la durée d'irradiation en minutes, ainsi que la température de l'échantillon et l'horaire au moment de l'acquisition du spectre.

F.2. Protocole de traitement des spectres

L'observation de ces variations amène aux conclusions suivantes pour l'acquisition/le traitement des spectres infrarouges obtenus lors des expériences de simulation :

- Compte tenu de la forte variation du signal liée à la température vers 1300-1000 cm⁻¹, aucune bande infrarouge située dans cette région spectrale n'est traitée pour la détermination des cinétiques d'évolution. Les spectres doivent être acquis à la même température du réacteur afin de minimiser cette variation du signal infrarouge.
- Les bandes infrarouges ayant un recouvrement avec les bandes de l'huile siliconée (2962 et 1261 cm⁻¹) et du CO₂ sont également négligées pour la détermination de la cinétique.

- Enfin, les spectres sont recalés verticalement et la ligne de base rétablie pour corriger les déformations liées au spectromètre IRTF (longueurs d'onde de base utilisées pour ces recalages et corrections : $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$).

Une fois les bandes sélectionnées et les corrections de ligne de base effectuées, les valeurs d'absorbance sont relevées soit via la mesure de l'aire sous une bande, soit via la mesure du maximum d'absorbance d'une bande (voir au cas par cas dans le chapitre 4). L'incertitude sur ces mesures a été déterminée lors d'une expérience durant laquelle un dépôt de glycine a été maintenu dans le réacteur MOMIE à pression et température constantes pendant 5 heures, des spectres étant réalisés toutes les 20 minutes. L'incertitude à 3σ sur ces mesures (aires ou maxima) est de $\pm 1\%$. Lorsque les autres molécules étudiées ont été gardées dans le réacteur dans les mêmes conditions, par exemple pendant une nuit sans irradiation, les absorbances mesurées sur les spectres du soir et du lendemain présentaient une variation inférieure à 1%. L'incertitude de $\pm 1\%$ a donc été appliquée pour les mesures de toutes les molécules organiques étudiées au chapitre 4.

F.3. Traitement des spectres des échantillons en présence de nontronite

Le traitement des spectres infrarouges des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite nécessite au préalable d'effectuer une expérience de référence sur un dépôt de nontronite seule afin de connaître l'évolution de son spectre infrarouge sous irradiation UV. La Figure F-2 présente les spectres infrarouges obtenus lors de cette expérience.

On constate la présence des bandes parasites (*) déjà observées Figure F-1 et la diminution de l'absorption large centrée à 3250 cm^{-1} et correspondant à l'eau adsorbée sur la nontronite (cf. Figure 4-36, page 216). Notons que la diminution du signal de l'eau adsorbée est intéressante du point de vue de la réactivité car elle pourrait indiquer la dissociation des molécules d'eau en radicaux OH, oxydants forts, sous l'effet du rayonnement UV. Du point de vue du traitement des spectres infrarouges, cette expérience indique que seules les bandes infrarouges comprises dans l'intervalle de 2700 à 1500 cm^{-1} pourront servir au suivi cinétique. Afin de tenir compte de la légère baisse de l'absorbance constatée après l'irradiation, liée à l'atténuation du phénomène de diffusion du faisceau infrarouge dans le dépôt, les spectres seront recalés verticalement à des nombres d'onde pour lesquelles aucune bande d'absorption n'est constatée et situés dans l'intervalle 2700 à 1500 cm^{-1} .

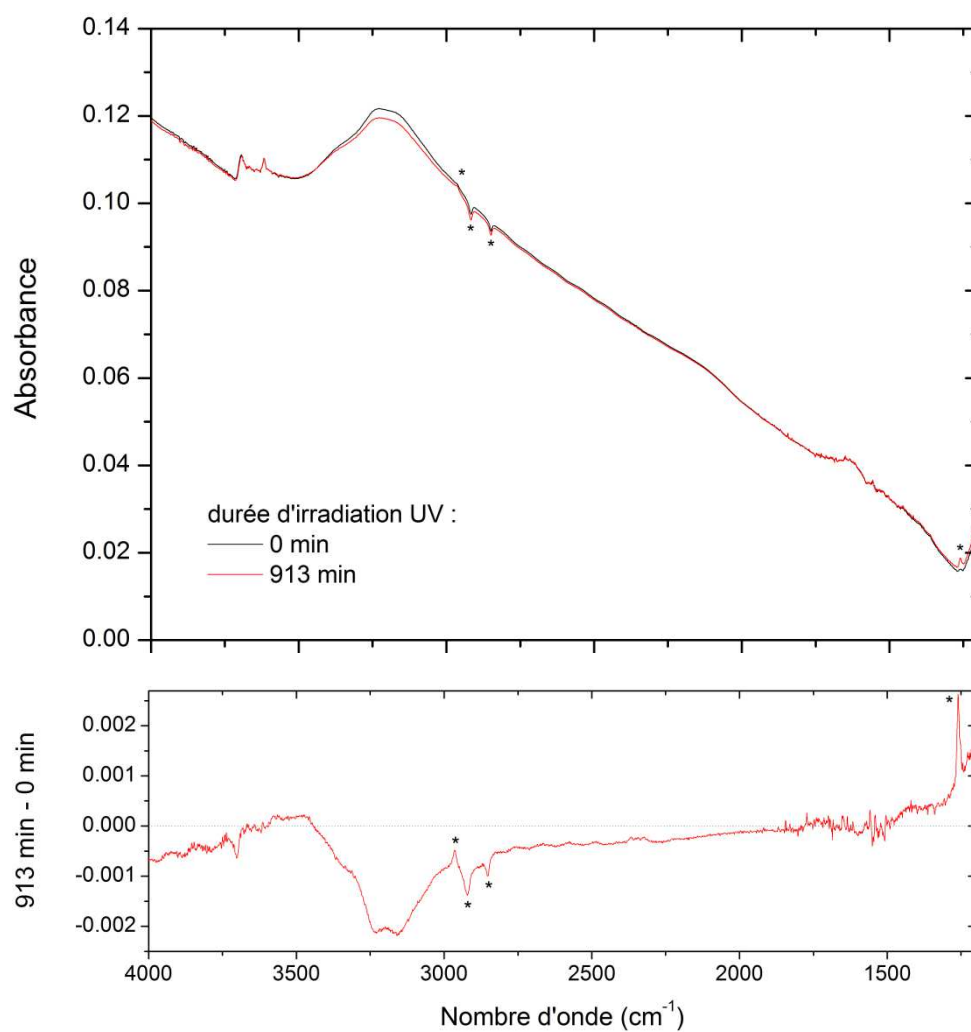


Figure F-2 : Spectres infrarouges d'un échantillon de nontronite seule avant et après irradiation. Le graphique inférieur présente le résultat de la soustraction du spectre mesuré après 913 minutes d'irradiation par le spectre mesuré avant irradiation.

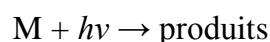
ANNEXE G : Cinétique de photolyse d'un dépôt solide de molécules organiques

Comment déterminer des constantes de photolyse (J) et des temps de vie ($t_{1/2}$) moléculaires en phase solide ? Comment l'épaisseur d'un dépôt solide de molécule organique influence-t-elle sa cinétique de photolyse ? Ces questions sont de première importance pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail, et plus largement pour comprendre l'évolution de couches solides de matière organique sous irradiation VUV-UV dans des contextes astrophysiques (surfaces planétaires, cométaires, etc.).

G.1. Cinétique de photolyse d'un dépôt optiquement mince

Cas idéal

Si la photodécomposition d'une molécule (M) est un processus irréversible, on a :



Un dépôt constitué de molécules organiques (M) est rigoureusement optiquement fin si chacune des molécules qui le constituent reçoit exactement le même flux de photons F . Dans le cas d'un dépôt rigoureusement optiquement fin, le nombre dN de molécules photolysées pendant un temps dt est donc proportionnel au nombre total N de molécules présentes dans le dépôt et à la longueur du pas de temps dt , le facteur de proportionnalité étant la constante de photolyse moléculaire J (en s^{-1}) :

$$dN = -J \cdot N \cdot dt \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_{t=0}}\right) = -J \cdot t \quad (2)$$

$$\frac{N_t}{N_{t=0}} = \exp(-J \cdot t) \quad (3)$$

La constante de photolyse moléculaire J s'exprime :

$$J = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda} \cdot F_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (4)$$

avec :

Φ_{λ} le rendement quantique de photodissociation de la molécule M à la longueur d'onde λ (molécule.photon⁻¹),

σ_λ la section efficace d'absorption de la molécule M à la longueur d'onde λ ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$),

F_λ le flux de photons de longueur d'onde λ ($\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$).

Le temps au bout duquel la moitié des molécules M constituant le dépôt a été consommé est appelé temps de demi-vie et s'exprime, via (3) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{J} \quad (5)$$

Dans ce cas idéal, le dépôt considéré étant rigoureusement optiquement fin, le temps de demi-vie du dépôt $t_{1/2}$ est également le temps au bout duquel une molécule unique soumise à ce même flux de photons aura 50% de chance de s'être photodissociée ou non. Les valeurs de J et de $t_{1/2}$ sont donc des valeurs moléculaires.

Remarque : *Prise en compte des réactions réversibles « Produits \rightarrow M »*

Dans l'exemple précédent nous nous sommes placés dans le cas d'une réaction de photolyse irréversible « $M + h\nu \rightarrow P$ », mais s'il on considère que la réaction inverse « $P (+ h\nu) \rightarrow M$ » n'est pas négligeable, on a alors :

$$dN = -J_1 \cdot N \cdot dt + k_{-1} \cdot P \cdot dt \quad (6)$$

avec J_1 la constante de photolyse de M et k_{-1} la constante de la réaction « $P (+ h\nu) \rightarrow M$ »

D'après Espenson (2002), l'intégration de (6) donne :

$$\ln \left(\frac{N_t - N_\infty}{N_0 - N_\infty} \right) = -(J_1 + k_{-1}) \cdot t \quad (7)$$

$$\frac{N_t}{N_0} = \left(1 - \frac{N_\infty}{N_0} \right) \times e^{-(J_1 + k_{-1}) \cdot t} + \frac{N_\infty}{N_0} \quad (8)$$

avec :

N_t la quantité de molécules à l'instant t,

N_0 la quantité de molécules au temps initial,

et N_∞ la quantité de molécule constante au bout d'un temps très long.

Cas réel

En pratique, afin de mesurer des constantes de photolyse J et des temps de vie $t_{1/2}$ moléculaires, il faut donc se rapprocher du cas idéal du dépôt optiquement mince en réalisant des dépôts transmettant un maximum de photons UV (ou VUV).

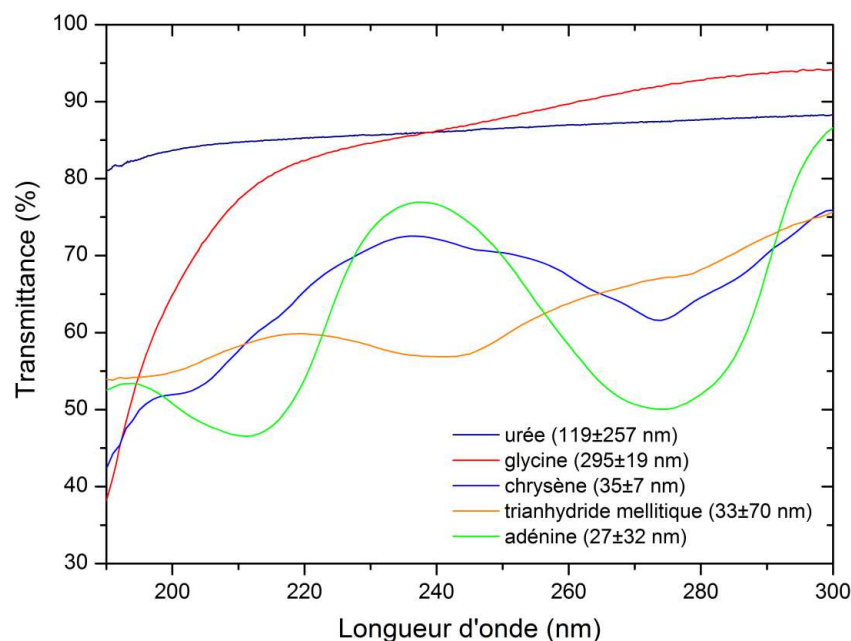


Figure G-1 : Spectres UV en transmittance des dépôts les plus fins de chaque molécule à avoir été exposés au flux UV dans le dispositif MOMIE (cf. Tableau 4-23, page 204).

La Figure G-1 présente les transmissions dans l'UV des dépôts les plus fins réalisés pour chaque molécule dans le cadre de ce travail. Les dépôts d'urée et de glycine sont les plus proches du cas idéal de dépôts optiquement fins. En revanche, les dépôts de chrysène, de trianhydride d'acide mellitique et d'adénine transmettent beaucoup moins de photons, et cela malgré des épaisseurs physiques très faibles (notons qu'il est donc techniquement difficile d'obtenir des valeurs moléculaires de J et de $t_{1/2}$ pour certaines molécules).

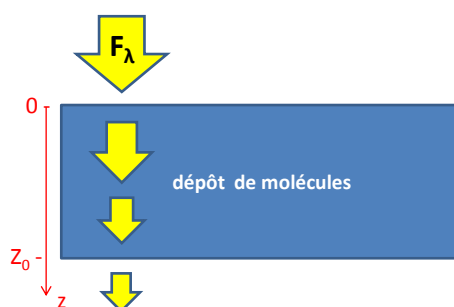
Les résultats des expériences ont montré que les dépôts de glycine, d'urée, de chrysène et de trianhydride d'acide mellitique suivaient tous une cinétique d'ordre 1 correspondant à l'équation (3). Néanmoins, étant donné que plusieurs de ces dépôts ne peuvent pas être considérés comme optiquement fins d'après la Figure G-1, la constante de photolyse J et le temps de demi-vie $t_{1/2}$ déterminés via ces expériences ne peuvent pas être considérés *a priori* comme des grandeurs moléculaires. Tout au plus, il s'agit de valeurs limites, respectivement basse et haute, des grandeurs moléculaires.

On peut donc se poser la question de savoir comment l'on pourrait déterminer des constantes de photolyse (J) et des temps de vie ($t_{1/2}$) moléculaires à partir des résultats de ces expériences réalisées sur des dépôts non optiquement minces. Une stratégie pourrait être la réalisation d'un modèle numérique simulant la cinétique de photolyse d'un dépôt de molécule organique. Le principe d'un tel modèle est présenté ci-dessous.

G.2. Cinétique de photolyse d'un dépôt non optiquement mince

Cas d'un dépôt « non optiquement mince »

Pour un dépôt « non optiquement mince », le flux de photons reçu par les molécules situées sur les couches supérieures du dépôt est plus important que celui reçu par les molécules situées dans les couches inférieures, en raison de son absorption par les molécules situées au dessus :



Le flux de photons selon la profondeur z du dépôt s'écrit selon la loi de Beer-Lambert :

$$F_{\lambda}(z) = F_{\lambda}(z=0) \cdot \exp(-\sigma_{\lambda} \cdot d \cdot z)$$

avec :

σ_{λ} : section efficace d'absorption de la molécule ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$)

d : densité en molécule ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Selon les valeurs de σ_{λ} , d ou Z_0 on se trouve dans l'un des cas suivants :

- **Cas optiquement mince** : si σ_{λ} ou d ou Z_0 proches de zéro
- **Cas intermédiaire « non-optiquement mince »** : si σ_{λ} ou d ou Z_0 non négligeables, il faut prendre en compte la variation du flux selon l'épaisseur z .
- **Cas optiquement épais** : si σ_{λ} ou d ou Z_0 tendent vers $+\infty$ donc $F_{\lambda}(Z_0)$ tend vers 0

Principe du calcul

Afin de modéliser la perte de matière au cours de l'irradiation d'un dépôt non-optiquement mince on peut réaliser un calcul itératif. Le principe est de calculer, pour chaque pas de temps dt , le nombre de molécules photodissociées dN en prenant en compte l'amincissement du dépôt après chaque pas de temps.

Les données d'entrée sont :

dt : le pas de temps du calcul (en s)

N_{fin} : nombre de molécules à partir duquel on arrête la boucle du calcul (exemple : $N_{fin} = N_0/2$ avec N_0 le nombre de molécule à $t = 0$ calculé à partir de d , S et Z_0) (en molécule)

Z_0 : l'épaisseur initiale du dépôt (en cm)

S : la surface du dépôt (en cm^2)

d : la densité de molécules (calculée à partir de la masse volumique ou densité de la phase cristalline, de la masse molaire et du nombre d'Avogadro) (en $molécule.cm^{-3}$)

$F_\lambda(z=0)$: le flux de photons de la lampe UV utilisée pour l'irradiation reçu au dessus de l'échantillon (en $photon.cm^{-2}.s^{-1}.nm^{-1}$) *Données d'entrée sous forme d'un tableau à deux colonnes « longueur d'onde | valeur de F_λ »*

σ_λ : la section efficace d'absorption de la molécule, déterminée via mesure du spectre UV - VUV et de l'épaisseur du dépôt (en $cm^2.molécule^{-1}.nm^{-1}$) *Données d'entrée sous forme d'un tableau à deux colonnes « longueur d'onde | valeur de σ_λ »*

Φ_λ : le rendement quantique de photodissociation des molécules ($molécule.photon^{-1}$) *Données d'entrée sous forme d'un tableau à deux colonnes « longueur d'onde | valeur de Φ_λ » (N.B. : on fait l'hypothèse que $\Phi_\lambda = 1$ pour tout λ)*

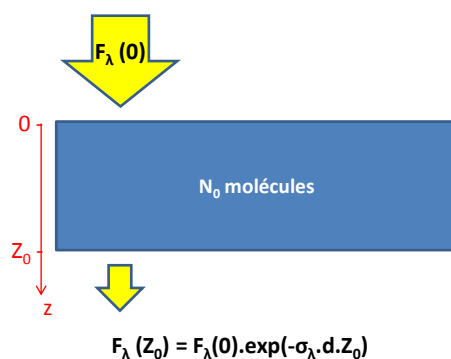
La donnée de sortie du calcul est le nombre de molécules dans le dépôt N_t après chaque pas de temps **dt** .

Calcul itératif

1/ Calcul de du flux de photons en sortie du dépôt, $F_\lambda (Z_0)$

Les molécules constituant le dépôt absorbent les photons : le flux à $z=Z_0$ est donc plus faible qu'à $z=0$.

La loi de Beer Lambert donne $F_\lambda (Z_0) = F_\lambda(0) \cdot \exp(-\sigma_\lambda \cdot d \cdot Z_0)$



2/ Calcul du nombre de molécules photodissociées pendant dt , dN_{dt}

Connaissant le flux de photons $F_\lambda(z=0)$, l'épaisseur du dépôt, la section efficace σ_λ de la molécule considérée et sa densité en phase solide, on peut calculer la valeur du flux en sortie du dépôt $F_\lambda(z=Z_0)$.

On a alors le nombre de photons absorbés (à la longueur d'onde λ) par les molécules du dépôt durant dt :

$$dN_{\text{photons } \lambda \text{ absorbés}} = S \cdot dt \cdot (F_\lambda(z=0) - F_\lambda(z=Z_0))$$

En notant Φ_λ le rendement quantique de photodissociation des molécules (molécule.photon⁻¹), on a le nombre de molécules ayant été photodissociées durant dt :

$$dN_{\text{molécules photodissociées}} = dN_{dt} = \Phi_\lambda \times dN_{\text{photons } \lambda \text{ absorbés}} = \Phi_\lambda \cdot S \cdot dt \cdot (F_\lambda(z=0) - F_\lambda(z=Z_0))$$

$$dN_{dt} = \Phi_\lambda \cdot S \cdot F_\lambda(0) \cdot dt \cdot (1 - \exp(-\sigma_\lambda \cdot d \cdot Z_0))$$

d'où, le nombre de molécules dans le dépôt à $t+dt$:

$$N_{t+dt} = N_0 - dN_{dt} = N_0 - \Phi_\lambda \cdot S \cdot F_\lambda(0) \cdot dt \cdot (1 - \exp(-\sigma_\lambda \cdot d \cdot Z_0))$$

3/ Calcul de l'épaisseur du dépôt après dt , ($Z_0 - dz_{dt}$)

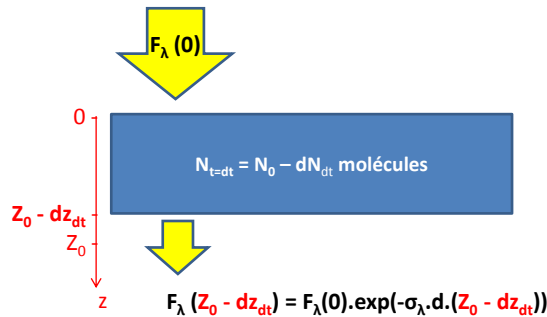
On calcule alors la diminution dz de l'épaisseur totale du dépôt, consécutive à la perte de dN molécules, en faisant l'hypothèse que la densité du milieu (la phase cristalline de la molécule) est inchangée :

$$dz_{dt} = dN_{dt} / (S.d.) = F_{\lambda}(0).dt.(1 - \exp(-\sigma_{\lambda}.d.Z_0))/d$$

4/ Calcul de du flux de photons en sortie du dépôt après dt , $F_{\lambda}(Z_0 - dz_{dt})$

On peut alors recalculer le flux en sortie du dépôt :

$$F_{\lambda}(Z_0 - dz_{dt}) = F_{\lambda}(0).exp(-\sigma_{\lambda}.d.(Z_0 - dz_{dt}))$$



5/ Calcul du nombre de molécules photodissociées pendant le dt suivant, dN_{dt2} etc.

On refait alors le calcul de dN pour le pas de temps dt suivant :

Le nombre de photons absorbés (donc de molécules transformées en gaz) dN par nanomètre durant dt s'écrit :

$$dN_{dt2} = S.dt.(F_{\lambda}(0) - F_{\lambda}(Z_0 - dz_{dt})) \text{ avec } F_{\lambda}(Z_0 - dz_{dt}) = F_{\lambda}(0).exp(-\sigma_{\lambda}.d.(Z_0 - dz_{dt}))$$

$$N_{t+dt+dt} = N_0 - dN_{dt} - dN_{dt2} = N_{t+dt} - dN_{dt2}$$

On refait de même le calcul de dz :

$$dz_{dt2} = dN_{dt2} / (S.d.)$$

et on fait ainsi tourner le calcul jusqu'à ce que le nombre de molécules dans le dépôt soit nul, ou égal à N_{fin} qu'on aura fixé (par exemple $N_{fin} = N_0/2$)

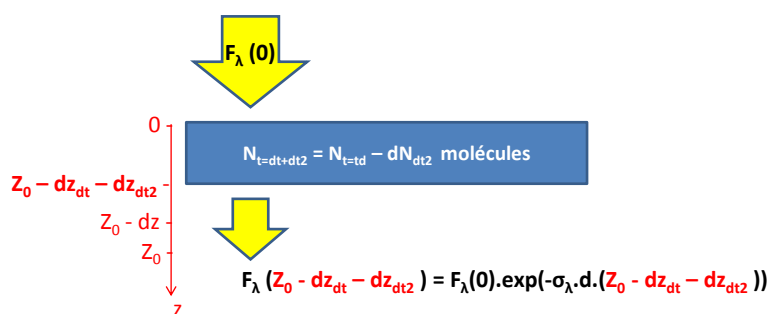
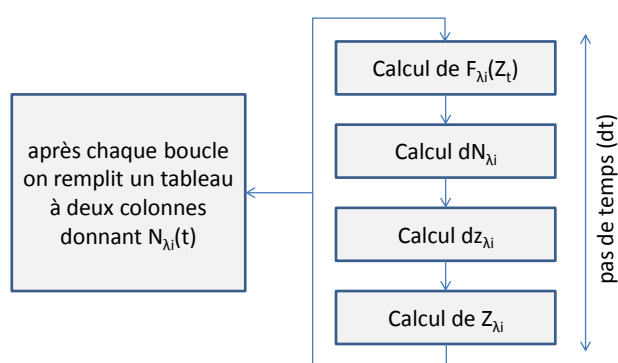


Schéma de principe du calcul



La version du calcul proposée ici tourne pour une longueur d'onde donnée λ_i . Comme données d'entrées la boucle n'exporte donc qu'une ligne des tableaux de données de F_{λ} et σ_{λ} : F_{λ_i} et σ_{λ_i} .

Il faudrait donc envisager un calcul vectoriel où chaque ligne d'un vecteur correspond à la valeur pour une longueur d'onde λ .

Sorties et perspectives envisageables avec ce modèle

La réalisation de ce modèle permettrait d'évaluer l'influence de l'épaisseur initiale Z_0 d'un dépôt de molécules organiques sur sa cinétique de photodécomposition. Pour chacun des cas évoqués page 272, « optiquement mince », « non-optiquement mince » ou « optiquement épais », le modèle permettrait de calculer une allure de la courbe donnant l'abondance des molécules constituant le dépôt en fonction du temps d'irradiation $N(t)$ ou $N/N_0(t)$.

Pour les molécules dont les dépôts optiquement fins sont difficilement réalisables expérimentalement (adénine, chrysène etc., cf. page 272), ce calcul permettrait de déterminer les valeurs moléculaires des constantes de photolyse (J) et des temps de vie

($t_{1/2}$), inaccessibles par des expériences d'irradiation. En effet, connaissant la section efficace d'une molécule (via la mesure de son spectre UV et de l'épaisseur du dépôt) et son rendement quantique de photodissociation (supposé constant sur la gamme de longueur d'onde considérée), on pourrait ainsi modéliser la courbe $N(t)$ pour une épaisseur correspondant à un dépôt optiquement fin de cette molécule et déterminer les valeurs moléculaires de J et de $t_{1/2}$.

Par ailleurs, ce calcul de base pourrait être ultérieurement complété par :

- la prise en compte de **processus supplémentaires** tels que les réactions inverses « $P (+ h\nu) \rightarrow M$ » (cf. page 271), qui pourraient jouer un rôle important dans l'évolution des couches épaisses de molécules organiques sous UV (cf. § 4.2.5.1),
- la modélisation de la cinétique de **dépôts constitués de mélanges de molécules** organiques afin de se rapprocher de cas d'étude plus réalistes : en effet, les couches de matière organique solide potentiellement présentes dans les micrométéorites par exemple sont probablement constituées de mélanges complexes de molécules (cf. § 2.3.1),
- la prise en compte de la **transformation des molécules en produits photo-protecteur** (absorbant plus fortement le rayonnement UV que la molécule mère) et photo-stable (ayant un rendement quantique de photodissociation proche de 0), afin de simuler la cinétique de couches solides d'adénine ou d'acide mellitique (cf. § 4.1.6.1).

Enfin, notons que l'intérêt d'un tel modèle dépasse le cadre de l'étude de l'évolution des molécules organiques sur Mars et s'inscrit dans un contexte bien plus large de compréhension de l'évolution de couches solides de matière organique sous irradiation UV ou VUV dans des contextes astrophysiques (surfaces planétaires, cométaires, etc.).

G.3. Calcul des rendements quantiques de photodissociation

Le rendement quantique de photodissociation, noté Φ_λ , intervenant dans l'expression de la constante de photolyse J (donnée au paragraphe G.1) est la probabilité (donc un nombre entre 0 et 1) pour qu'une molécule se dissocie sous l'effet de l'absorption d'un photon de longueur d'onde λ (cf. § 2.4.2).

Pour une expérience d'irradiation d'un dépôt solide constitué de molécules M , le rendement quantique de photodissociation théorique $\Phi_{200-250nm}$ s'écrit :

$$\Phi_{200-250\text{ nm}} = \frac{\text{nombre de molécules } M \text{ photodissociées}}{\text{nombre de photons (200 – 250 nm) absorbés par les molécules } M}$$

- Le choix de l'intervalle de longueur d'onde entre 200 et 250 nm est justifié au chapitre 3, paragraphe 3.3.5.3, page 123.
- Le nombre de molécules M photodissociées, noté $N_{photodissociées}$ est égal à :

$$N_{photodissociées} = N_0 - N_{fin} = N_0 \times \left(1 - \frac{N_{fin}}{N_0}\right)$$

avec :

N_0 le nombre de molécules dans le dépôt avant le début de l'irradiation, soit en faisant l'hypothèse d'un dépôt cylindrique :

$$N_0 = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot e \cdot d \cdot N_A}{M}$$

avec R le rayon du dépôt (m), e son épaisseur (m) (cf. § 3.4.3), d la densité de la molécule étudiée (g cm^{-3}), M la masse molaire de la molécule étudiée (g mol^{-1}), N_A le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

N_{fin} le nombre de molécules dans le dépôt à la fin de l'irradiation ($t = t_{fin}$), $\frac{N_{fin}}{N_0}$ l'abondance relative de molécules M restant dans le dépôt après la fin de l'irradiation. D'après le paragraphe 3.4.5.1, cette grandeur est obtenue expérimentalement en calculant le ratio $\left(\frac{A_{fin}}{A_0}\right)$ de l'amplitude ou de l'aire de bandes d'absorption infrarouges caractéristiques de la molécule M à $t = t_{fin}$ et $t = 0$.

- Le nombre $N_{photons\ absorbés}$ de photons absorbés entre 200 et 250 nm par les molécules M serait donné par la relation :

$$N_{photons\ absorbés} = \int_{t=0}^{t_{fin}} \int_{\lambda=200\text{ nm}}^{\lambda=250\text{ nm}} (F_0 - F_t) \cdot S \cdot dt \cdot d\lambda$$

avec :

F_0 le flux de photons incidents au sommet du dépôt ($\text{photon.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$),

F_t le flux de photons transmis par le dépôt ($\text{photon.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) :

$$F_t = F_0 e^{-k_\lambda e(t)} \text{ (cf. § 3.4.5.1, page 146)}$$

avec k_λ la constante d'absorption de la molécule M (m^{-1}),

$e(t)$ l'épaisseur du dépôt à l'instant t (m),

S la surface du dépôt (cm^2),

t_{fin} la durée totale de l'expérience d'irradiation (s).

$$N_{photons\ absorbés} = \int_{t=0}^{t_{fin}} \int_{\lambda=200\ nm}^{\lambda=250\ nm} (1 - e^{-k_{\lambda}e(t)}) \cdot F_0 \cdot S \cdot dt \cdot d\lambda$$

Le calcul de $N_{photons\ absorbés}$ nécessiterait donc de prendre en compte la variation de l'épaisseur du dépôt au cours du temps $e(t)$. Afin de simplifier ce calcul, j'ai négligé le terme $e^{-k_{\lambda}e(t)}$. Le nombre de photons calculé est donc égal au nombre de photons incidents au sommet du dépôt durant toute la durée Δt de l'expérience :

$$N_{photons\ incidents} = \int_{t=0}^{t_{fin}} \int_{\lambda=200\ nm}^{\lambda=250\ nm} F_0 \cdot S \cdot dt \cdot d\lambda$$

$$N_{photons\ incidents} = F_0(200-250\ nm) \cdot S \cdot \Delta t$$

Au final, le rendement quantique « expérimental » $\Phi_{exp. 200-250\ nm}$ déterminé par ce calcul est :

$$\Phi_{exp. 200-250\ nm} = \frac{\text{nombre de molécules } M \text{ photodissociées}}{\text{nombre de photons } (200 - 250\ nm) \text{ incidents}}$$

Ce calcul donne donc la probabilité qu'une molécule se dissocie sous l'effet d'un photon incident.

Au bilan, les calculs ont donc été effectués en prenant en compte le nombre total de photons envoyés sur les échantillons au cours des simulations (photons incidents) et non le nombre de photons ayant été absorbés par le dépôt au cours des simulations. La détermination de cette dernière donnée nécessiterait en effet de prendre en compte l'évolution de l'absorption UV du dépôt au cours de sa transformation. Par rapport à des valeurs de rendement qui auraient été calculées en prenant en compte le nombre de photons absorbés, les valeurs déterminées par ce travail sont probablement sous-estimées. Le calcul du terme $(1 - e^{-k_{\lambda}e(t)})$ à l'aide des valeurs de transmittances initiales des dépôts Figure G-1 permet d'évaluer cette sous-estimation au maximum à un facteur 2 à 5. Les rendements quantiques déterminés par cette étude sont donc du même ordre de grandeur que les rendements quantiques moléculaires.

ANNEXE H : Résultats de l'analyse des résidus solides par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)

Lorsque les spectres infrarouges obtenus lors des simulations montrent la présence de nouvelles absorptions pouvant correspondre à la production de nouvelle(s) molécule(s), une analyse du résidu *ex-situ* par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) a été réalisée. L'objectif de cette analyse (protocole présenté § 3.4.6, page 150) est de préciser la nature de ces produits (masse ? groupes fonctionnels ?), voire de les identifier formellement (via l'injection de composés standards). Les résultats de ces analyses, effectuées pour la glycine, l'urée et l'adénine, sont présentés ci-dessous.

H.1. Paramètres de l'analyse via CPG-SM

Suite aux étapes d'extraction et de fonctionnalisation (détaillées § 3.4.6, page 150) 1 µL de solution est injecté dans le chromatographe à phase gazeuse (*GC-17A*, Shimadzu). L'injecteur est maintenu à 250°C et un split de 1/47^{ème} (1/150^{ème} pour l'adénine) est appliqué au flux entrant dans la colonne capillaire de faible polarité (*Rxi-5Sil* de Restek, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) traversée par un flux d'hélium fixé à 1 mL/min. La séparation des produits est assurée par une rampe de température imposée à la colonne. Le programme de température pour l'analyse des résidus de glycine et d'urée est le suivant : température initiale de 120°C, puis un gradient de 3°C/min est appliqué jusqu'à 270°C. La température de 270°C est maintenue pendant 5 minutes. Pour détecter l'adénine, et ses éventuels produits, un programme différent a été utilisé : température initiale de 120°C, puis gradient de 3°C/min jusqu'à 220°C, puis gradient de 20°C/min jusqu'à 300°C maintenus pendant 20 minutes pour éliminer les composés les moins volatils. En sortie de colonne les molécules sont ionisées et fragmentées par impact électronique à 70 eV au niveau de la source du spectromètre maintenue à 200°C. Puis les ions sont séparés par un champ électrique oscillant en fonction de leur masse et de leur charge grâce à un analyseur de type quadrupole (*QP5050A*, Shimadzu). En fonction du voltage imposé, seuls les ions avec un rapport m/z précis sont transmis à la cellule de détection. La gamme du m/z 35 à 500 est ainsi balayée.

H.2. Analyse par CPG-SM des résidus de glycine

La technique de détection par CPG-SM étant très sensible, les diverses sources de contamination possible (verrerie, coton, MTBSTFA, etc.) ont été prises en compte en effectuant les analyses d'un échantillon de molécule (et de nontronite le cas échéant) n'ayant pas subi de simulation et d'un échantillon d'eau ultra pure utilisée pour l'extraction. Les chromatogrammes issus de ces analyses sont nommés « chromatogrammes de référence » dans la suite.

La Figure H-1 présente le chromatogramme du résidu d'un échantillon de glycine pur exposé aux UV (en rouge) et la Figure H-2 celui d'un résidu en présence de nontronite. Dans les deux cas, une comparaison minutieuse avec les chromatogrammes de référence n'a pas permis de détecter de nouveau composé.

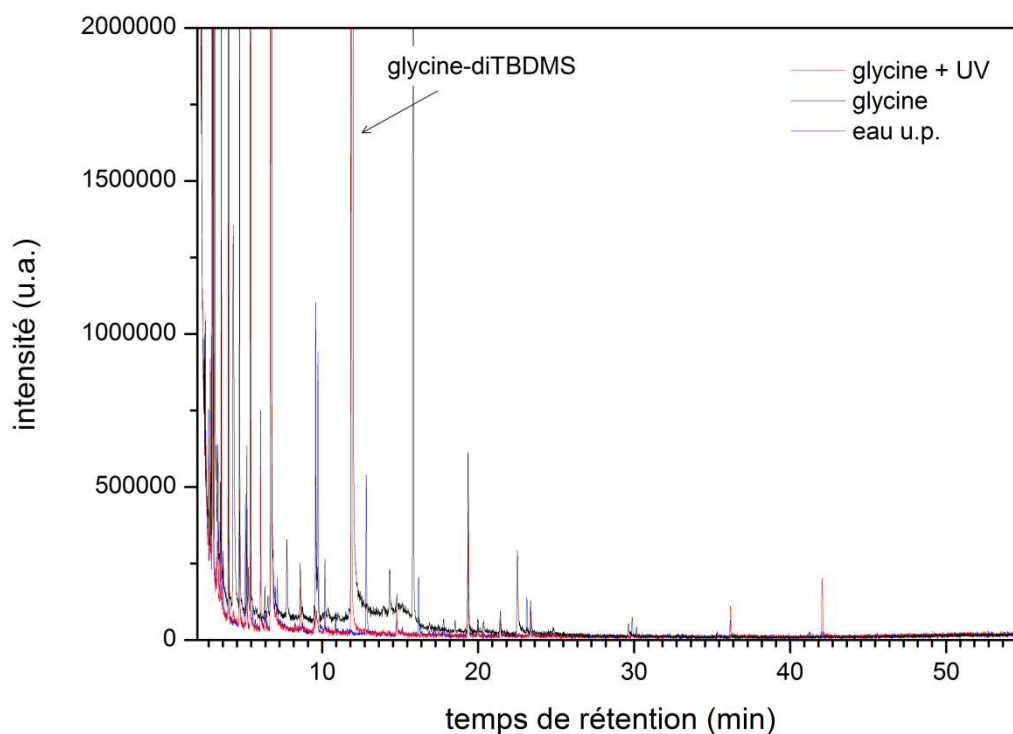


Figure H-1 : Chromatogramme du résidu de glycine pure exposée aux UV seuls (en rouge) et chromatogrammes de référence (eau u.p. = eau ultra pure).

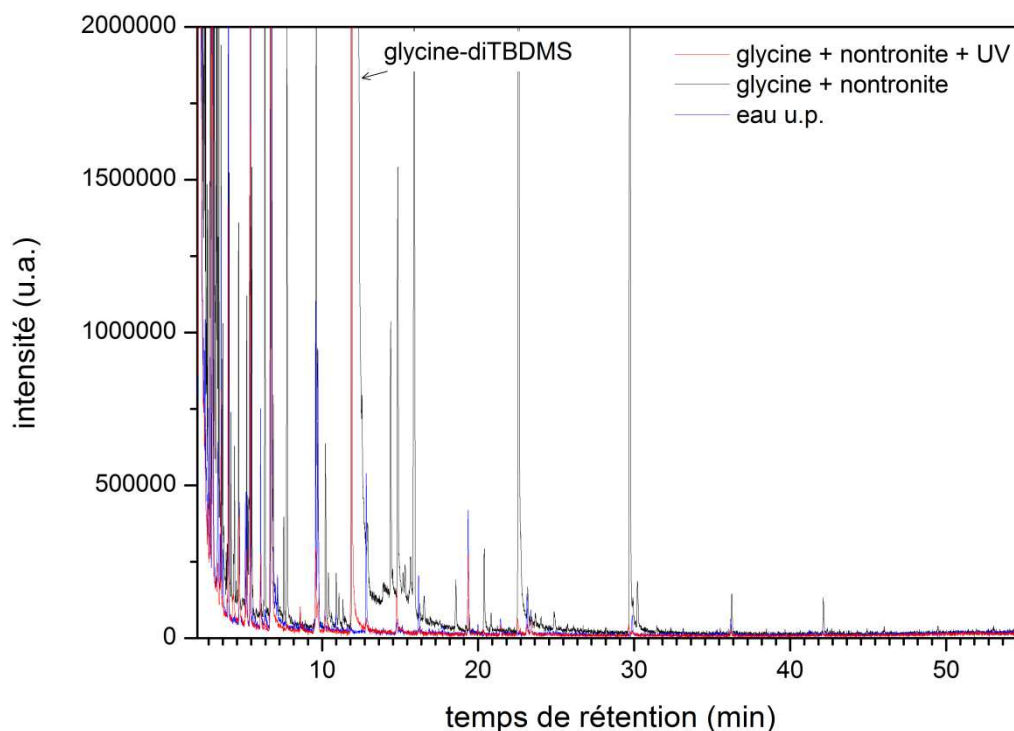


Figure H-2 : Chromatogramme du résidu de glycine en présence de nontronite exposée aux UV (en rouge) et chromatogrammes de référence (eau u.p. = eau ultra pure).

Une recherche active d'un polypeptide simple, le glycyglycine, a été effectuée. Un standard de glycyglycine a été fonctionnalisé selon le même protocole que les résidus puis injecté dans le CPG-SM. Le temps de rétention (31,5 minutes, cf. Figure H-3a) ainsi que le spectre de masse (cf. Figure H-3b) du dérivé diterbutylsilylé du glycyglycine ont été déterminés. La Figure H-4 présente le résultat de la recherche des fragments les plus intenses du spectre de masse du glycyglycine-diTBDMS vers 31,5 minutes dans le chromatogramme d'un résidu de glycine exposée aux UV. On constate l'absence de glycyglycine-diTBDMS dans le chromatogramme de cet échantillon. Un résultat indentique a été obtenu lors de la recherche du glycyglycine-diTBDMS dans les résidus de glycine en présence de nontronite.

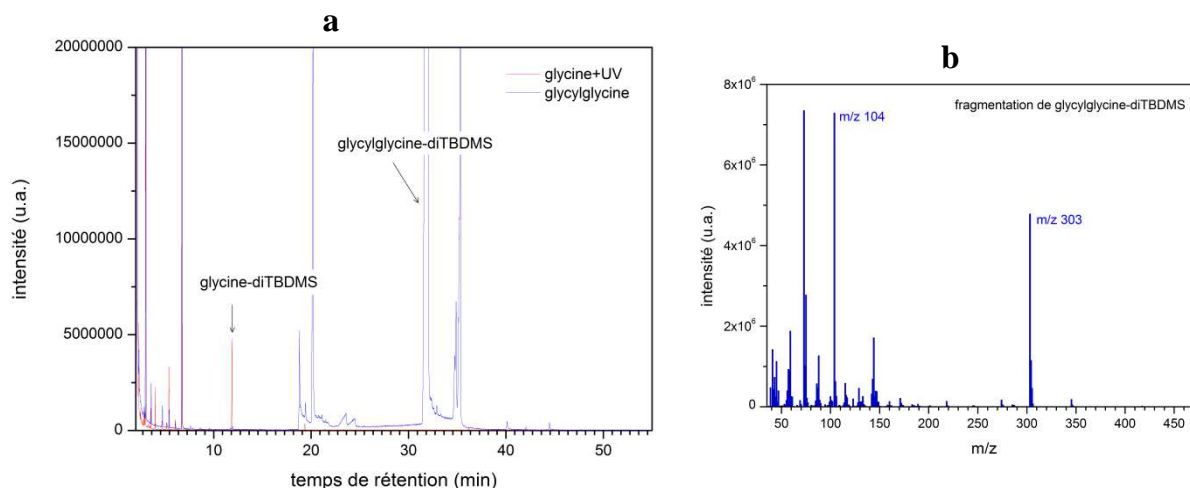


Figure H-3 : (a) Chromatogramme du standard de glycyglycine dont le dérivé diterbutylsilylé est détecté à 31,5 min. (b) Spectre de masse du glycyglycine-diTBDMS à 31,5 min.

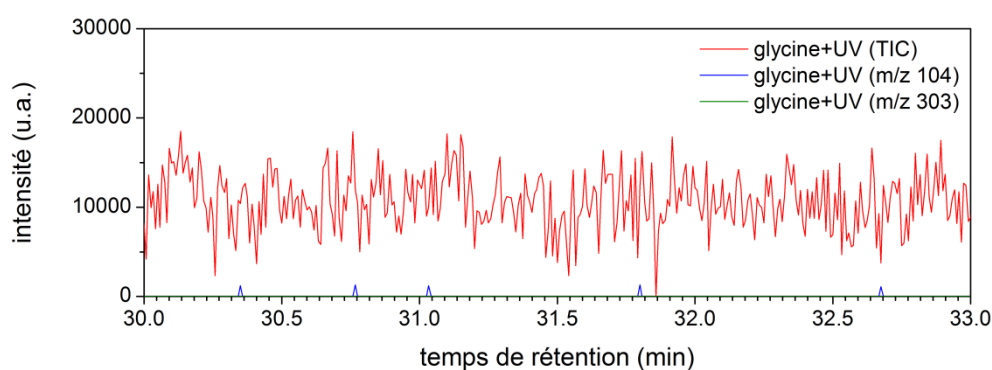


Figure H-4 : Recherche du dérivé diterbutylsilylé du glycyglycine (cf. Figure H-3) dans le chromatogramme du résidu de glycine pure exposée aux UV seuls (en rouge).

H.3. Analyse par CPG-SM des résidus d'adénine

La Figure H-5 présente le chromatogramme du résidu d'un échantillon d'adénine pur exposé aux UV (en rouge). Une comparaison minutieuse avec les chromatogrammes de référence n'a pas permis de détecter de nouveau composé.

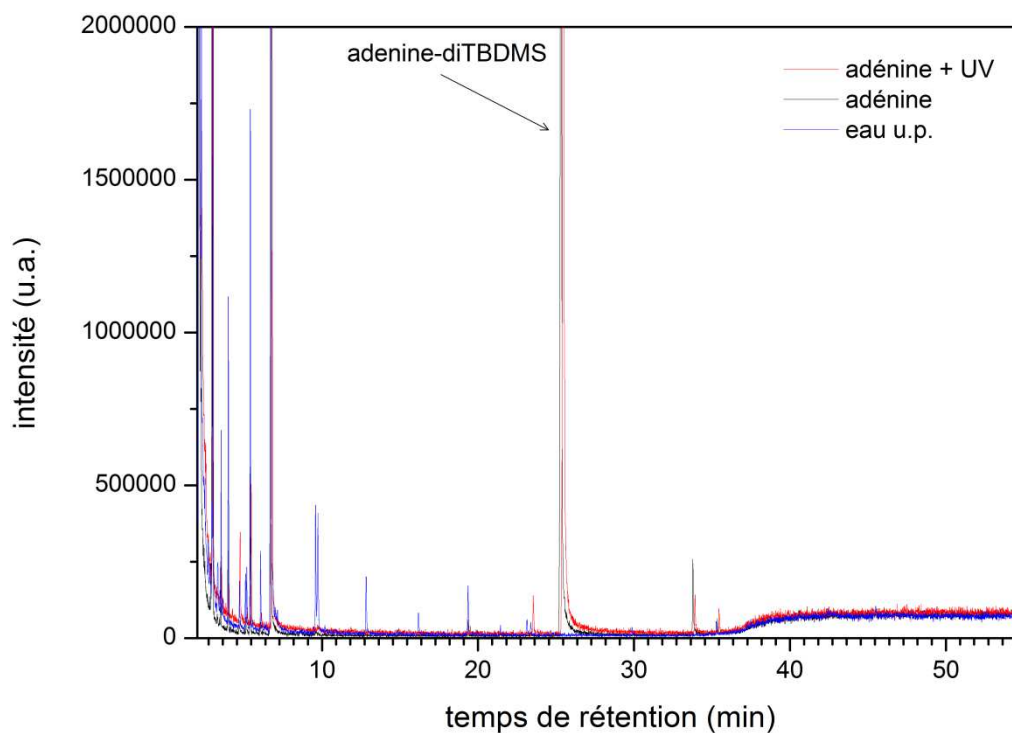


Figure H-5 : Chromatogramme du résidu d'adénine pure exposée aux UV seuls (en rouge) et chromatogrammes de référence (eau u.p. = eau ultra pure).

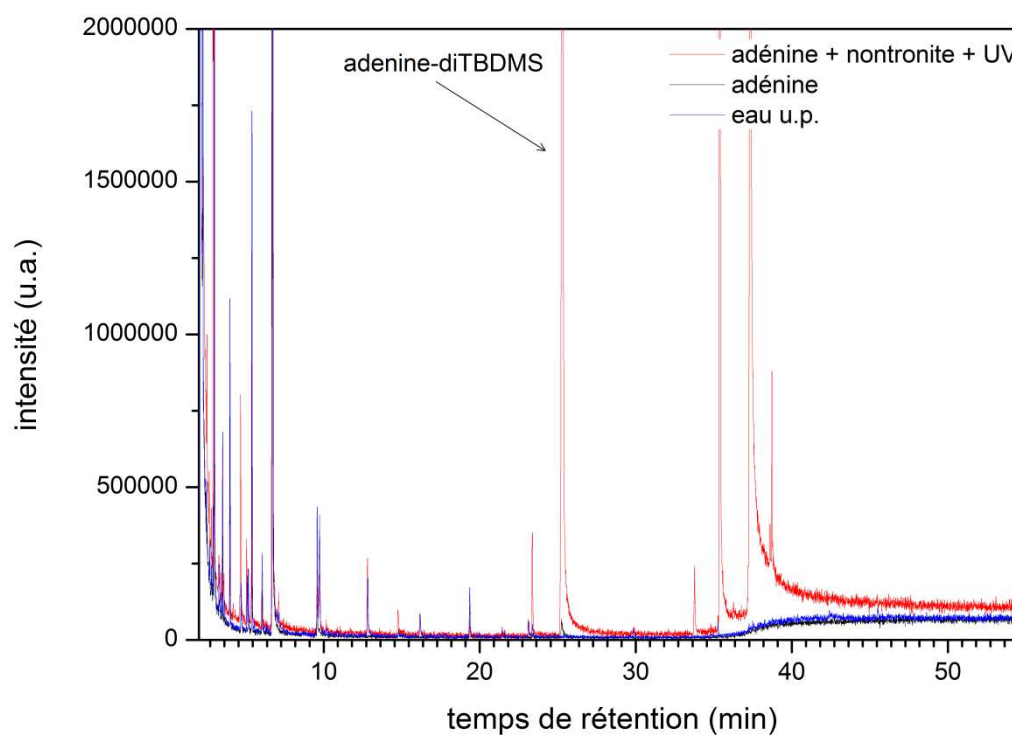


Figure H-6 : Chromatogramme du résidu d'adénine en présence de nontronite exposée aux UV (en rouge) et chromatogrammes de référence (eau u.p. = eau ultra pure). Trois composés absents dans les chromatogrammes de référence sont détectés à 37,3 38,6 et 38,7 minutes.

La Figure H-6 présente le chromatogramme du résidu d'un échantillon d'adénine en présence de nontronite, exposé aux UV (en rouge). La comparaison de ce chromatogramme avec ceux de référence met en évidence la présence de trois pics chromatographiques présents uniquement dans le résidu à 37,3 38,6 et 38,7 minutes. Le pic à 37,3 min étant très intense par rapport à celui de l'adénine-diTBDMS, il est très probable qu'il s'agisse d'une contamination qui ne soit pas apparue lors de la réalisation des chromatogrammes de référence. Les pics à 38,61 et 38,71 minutes sont beaucoup moins intenses mais doivent être considérés également comme suspects du fait de la présence probable de contamination. Les spectres de masse correspondant à ces pics chromatographiques, présentés Figure H-7, n'ont pas pu être corrélés à une structure mais correspondraient à des dérivés de composés de masses molaires supérieures à celle de l'adénine. L'analyse d'autres résidus d'adénine en présence de nontronite serait nécessaire pour vérifier la reproductibilité de ce résultat et éventuellement écarter l'hypothèse d'une contamination.

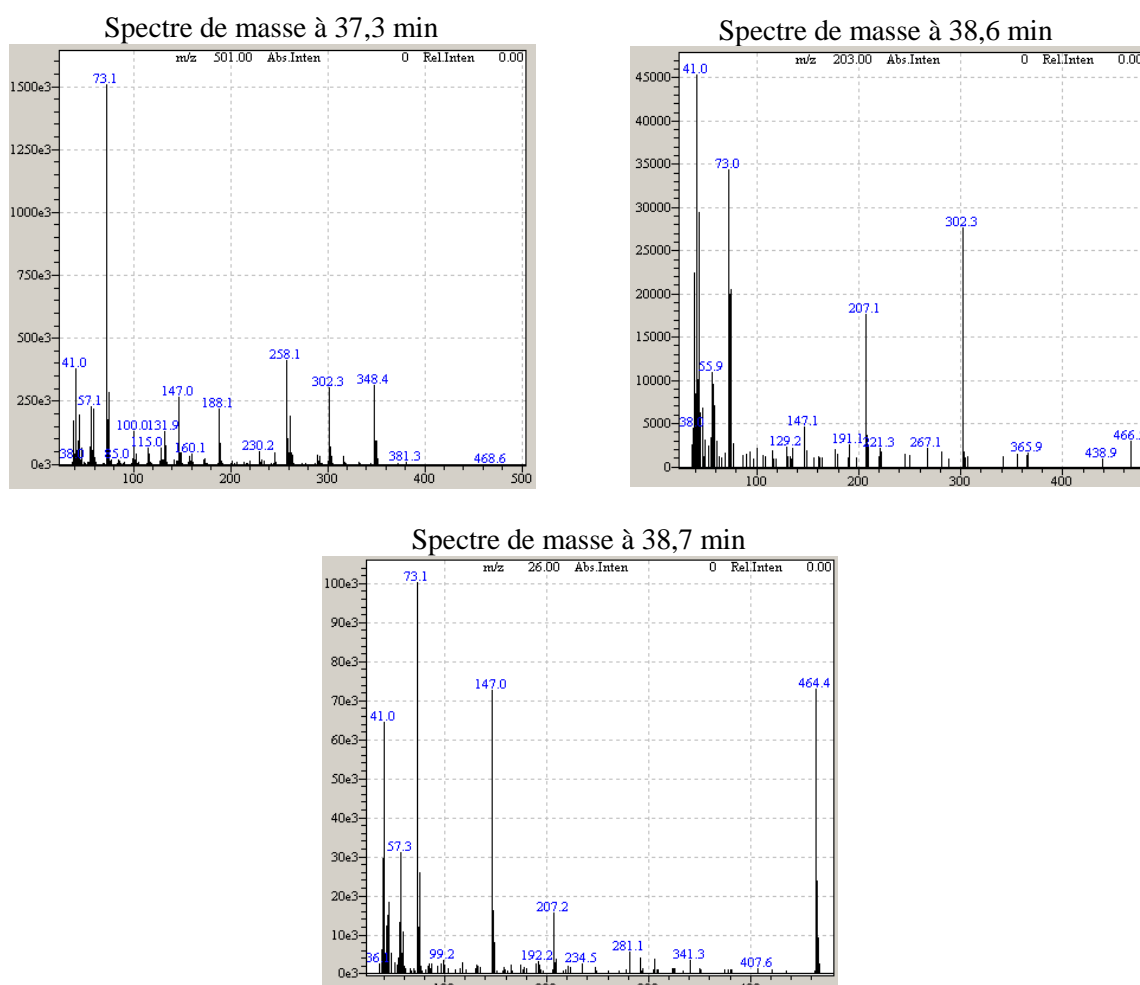


Figure H-7 : Spectres de masse à 37,3 38,6 et 38,7 minutes sur le chromatogramme du résidu d'adénine en présence de nontronite exposée aux UV.

H.4. Analyse par CPG-SM d'un résidu d'urée en présence de nontronite

La Figure H-6 présente le chromatogramme du résidu d'un échantillon d'urée en présence de nontronite, exposé aux UV (en rouge). La comparaison de ce chromatogramme avec ceux de référence met en évidence la présence de trois pics chromatographiques présents uniquement dans le résidu à 11,6 11,9 et 22,4 minutes.

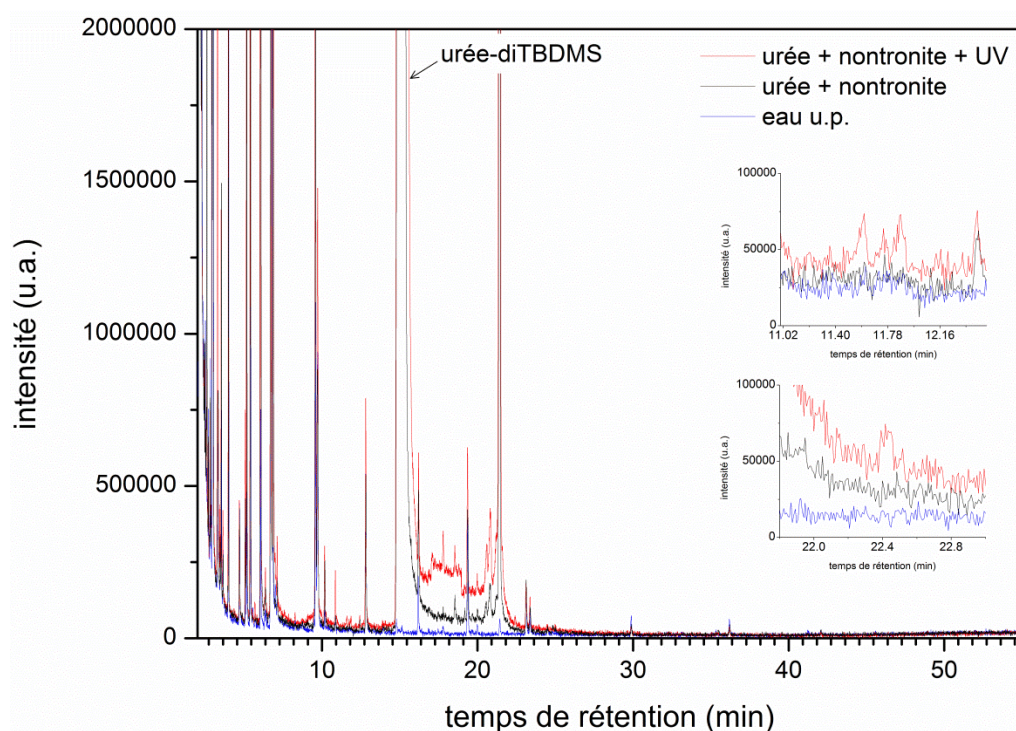


Figure H-8 : Chromatogramme du résidu d'urée en présence de nontronite exposée aux UV (en rouge) et chromatogrammes de référence (eau u.p. = eau ultra pure). Trois composés absents dans les chromatogrammes de référence sont détectés à 11,6 11,9 et 22,4 minutes.

Les spectres de masse correspondant à ces pics chromatographiques sont présentés Figure H-9. Malgré nos recherches, ils n'ont pas pu être corrélés à une structure précise mais ils correspondraient à des composés de masses molaires équivalentes à celle de l'urée. L'analyse d'autres résidus d'urée en présence de nontronite serait nécessaire pour vérifier la reproductibilité de ce résultat.

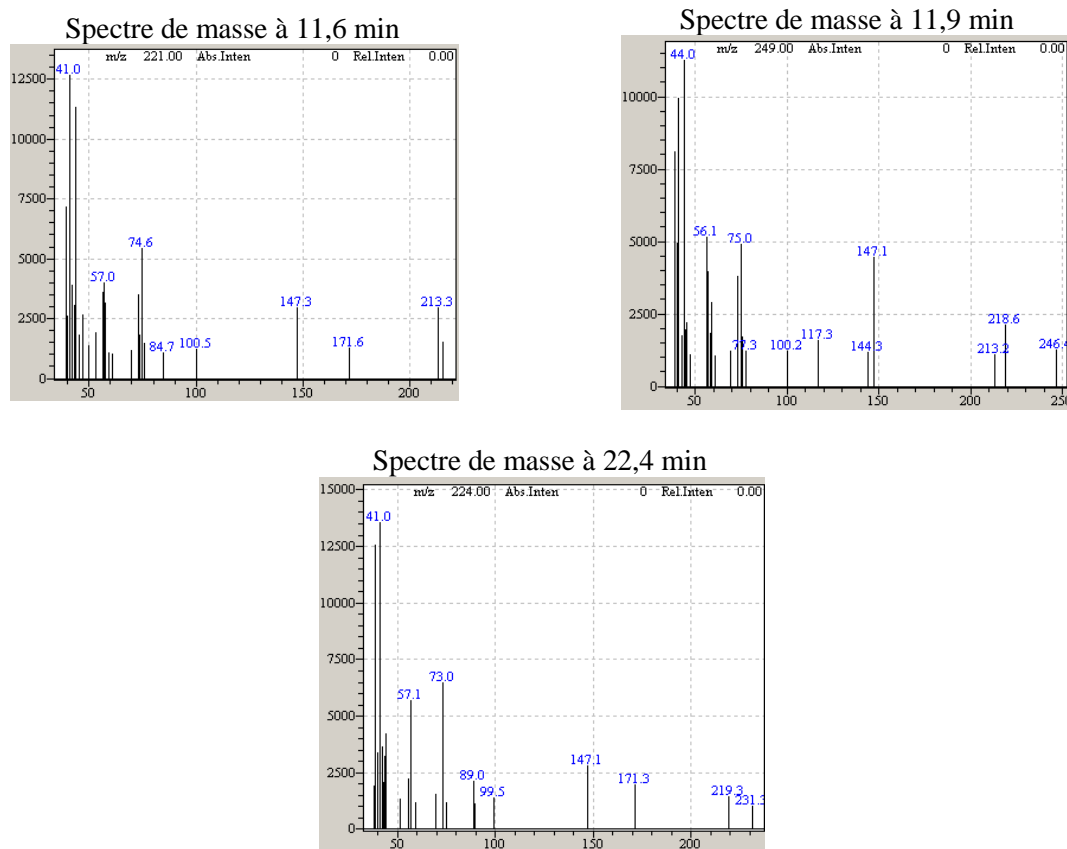


Figure H-9 : Spectres de masse à 11,6 11,9 et 22,4 minutes sur le chromatogramme du résidu d'urée en présence de nontronite exposée aux UV.

ANNEXE I : Perspectives pour la simulation des processus d'oxydation à la surface et sous-surface de Mars

Comme nous le décrivions au chapitre 3 (§ 3.4.2.2, page 136) et au chapitre 4 (§ 4.2.1, page 214), la préparation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite avait pour principal objectif d'optimiser l'interaction chimique entre les molécules et l'argile via la réalisation d'une suspension et son évaporation. Mais pour répondre aux contraintes liées au dispositif MOMIE, ce mode de préparation a conduit à des échantillons contenant environ 10 fois plus de molécules organiques que ceux préparés par sublimation/recondensation et possédant un ratio massique molécule/minéral élevé. Une comparaison des rendements quantiques avec et sans nontronite a cependant été possible (cf. Figure 4-45, page 229), mettant en évidence un effet protecteur de la nontronite, également démontré via la réalisation d'échantillons de glycine à différentes teneurs massiques en nontronite (cf. Tableau 4-25, page 221). Toutefois, l'épaisseur de nontronite responsable de la photoprotection n'a pas pu être déterminée avec précision du fait du mélange entre les grains et les molécules (cf. Figure 4-34, page 214). D'autre part, l'impact des processus d'oxydation induits par la présence de la nontronite, s'il a peut-être été mis en évidence pour l'urée (cinétique et produits détectés par CPG-SM) et l'adénine (produits détectés par CPG-SM), reste à préciser qualitativement (quels sont les produits ?) et quantitativement (à quelle échelle de temps agissent ces processus, induits ou non par le rayonnement UV ?).

Afin de préciser ces points, une nouvelle méthode de préparation des échantillons de molécules organiques en présence de nontronite pourrait être envisagée. Il s'agirait de déposer dans un premier temps la nontronite seule sur la fenêtre en MgF_2 par évaporation/sédimentation d'une suspension aqueuse, puis de déposer la molécule organique à étudier par sublimation/recondensation sur ce dépôt minéral. La fenêtre échantillon ainsi obtenue, composée de deux couches, serait exposée au flux UV selon l'orientation présentée Figure I-1. Cette méthode a déjà été utilisée lors d'une mission d'exposition en orbite basse d'échantillons de molécules organiques en présence d'un analogue de sol martien (Stalport *et al.*, 2010).

Cette méthode de dépôt permettrait de préciser l'effet d'une épaisseur connue d'argile sur la cinétique d'évolution des molécules et de mettre en évidence de manière plus évidente la cinétique des processus d'oxydation ayant lieu à l'interface entre la couche minérale et la couche organique (connaissant la transmission UV du dépôt minéral, on pourrait donc calculer le flux UV reçu par la couche organique, donc calculer sa cinétique de photodécomposition sous l'effet de l'exposition directe au rayonnement

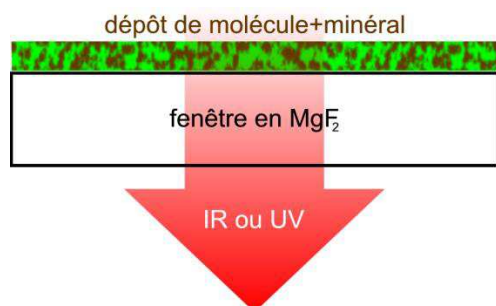
UV et par comparaison avec le résultat expérimental obtenu en déduire l'effet protecteur ou catalyseur de la surface minérale).

Par ailleurs, de même que l'argile utilisée dans cette étude a été dopée au Fer (III), il serait d'intérêt de mener d'autres expériences de simulation sur des argiles dopées au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou au perchlorate (ClO_4^-) (cf. § 2.4.3). La réalisation d'échantillons en présence de peroxyde d'hydrogène a été tentée via la méthode « a » (cf. Figure I-1), en réalisant la suspension aqueuse dans une solution à 30% de H_2O_2 . Cependant, les dépôts réalisés étaient très inhomogènes, probablement en raison de fortes concentrations locales de H_2O_2 lors de l'évaporation, conduisant à l'oxydation des molécules organiques. La méthode « b » (Figure I-1) permettrait peut-être de réaliser des dépôts minéraux dopés au H_2O_2 (ou au perchlorate) homogènes sur lesquels seraient déposées les molécules organiques dans un second temps par sublimation/recondensation. La faisabilité et l'homogénéité de tels dépôts n'a cependant pas été testée. Une autre solution consisterait à adsorber le peroxyde d'hydrogène *in situ*, c'est à dire sur l'échantillon lors de son séjour dans la chambre de simulation via la condensation de vapeur de H_2O_2 . Cela a été tenté lors des expériences de qualification du dispositif MOMIE : la vapeur de peroxyde d'hydrogène était générée par un bullage dans une solution aqueuse à 60% de H_2O_2 . Cependant, seule l'adsorption d'eau a été constatée sur le dépôt. Une méthode alternative de génération de vapeur de peroxyde d'hydrogène pure pourrait être tentée via le chauffage d'adduit urée- H_2O_2 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, UHP).

La Figure I-1 présente un bilan des avantages et des inconvénients identifiés à ce jour pour chacune des méthodes de réalisation des dépôts en présence de nontronite évoquées ci-dessus.

Méthode « a »

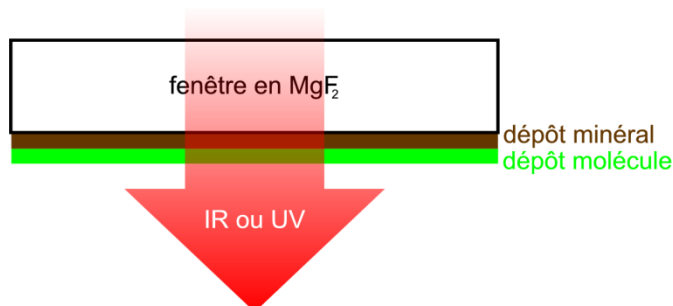
dépôt par évaporation/sédimentation d'une suspension aqueuse molécule + argile



- représentatif d'un scénario naturel sur "la Mars primitive",
- possibilité d'intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire de l'argile, interaction électrostatique et co-adsorption avec molécules d'eau.

Méthode « b »

dépôt de la molécule par sublimation/recondensation sur la couche d'argile déposée au préalable par évaporation/sédimentation

**Avantages :**

- nombre de molécules déposé identique aux échantillons de molécules organiques pures réalisés par sublimation, donc comparaison plus facile,
- mise en évidence de l'effet photoprotecteur d'une épaisseur connue d'argile,
- moins de molécules "massiques" n'interagissant pas avec l'argile.
- possibilité de réaliser des couches minérales dopées au peroxyde d'hydrogène ou au perchlorate ?

Inconvénients :

- nécessite de travailler avec un ratio massique organique/minéral élevé pour ne pas saturer le signal infrarouge (et donc au final peu représentatif d'un scénario naturel),
- présence de molécules organiques cristallisées qui ne sont pas en interaction avec le minéral,
- nombre de molécules déposé au moins 10 fois supérieur aux échantillons réalisés par sublimation, donc comparaison plus difficile,
- ignorance de l'épaisseur minérale recouvrant les molécules organiques,
- impossibilité de réaliser des dépôts homogènes en présence de peroxyde d'hydrogène.

- moins représentatif d'un scénario naturel sur "la Mars primitive" (à la limite, représentatif de ce qu'il peut se passer après dessiccation de l'argile),
- interaction de l'argile et des molécules organiques limitée à l'interface entre la couche d'argile et la couche de molécules organiques,
- impossibilité d'intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Figure I-1 : Etude comparative de deux méthodes de préparation d'échantillons de molécules organiques en présence de nontronite.




En raison des potentiels de la méthode « b » (Figure I-1), celle-ci sera prochainement testée sur le dispositif MOMIE dans le futur avant d'être utilisée, si les tests sont concluants, pour la préparation des futurs échantillons qui seront exposés en orbite basse lors de la mission PSS (pour Photochemistry on the Space Station) (voir aussi annexe C).

Enfin, afin de discriminer les processus liés à l'exposition directe au rayonnement UV (photolyse, photocatalyse) et les processus d'oxydation se produisant en l'absence de rayonnement, il serait nécessaire d'effectuer des expériences de simulation sur des échantillons significativement plus épais (de l'ordre de plusieurs centimètres) que ceux étudiés dans le dispositif MOMIE actuel. De telles expériences nécessiteraient de concevoir un nouveau dispositif permettant l'irradiation et l'analyse d'un échantillon de plusieurs centimètres d'épaisseur, semblable par exemple au dispositif développé par l'équipe de Lisa M. Pratt à l'Université de l'Indiana (Johnson *et al.*, 2011).

ANNEXE J : Publications et communications liées à ces travaux

J.1. Publications dans des revues à comités de lecture


Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont donné lieu à la publication de trois articles, dont un en premier auteur, présentés dans les pages suivantes :


- **O. Poch**, A. Noblet, F. Stalport, J.J. Correia, N. Grand, C. Szopa, P. Coll, Chemical evolution of organic molecules under Mars-like UV radiation conditions simulated in the laboratory with the “Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution” (MOMIE) setup, *Planetary and Space Science* 85, 188-197, 2013  page 294
- Noblet, Y.Y. Guan, F. Stalport, **O. Poch**, P. Coll, C. Szopa, M. Cloix, F. Macari, F. Raulin, D. Chaput, and H. Cottin, The PROCESS experiment: Evolution of amino and carboxylic acids under Mars like surface UV radiation conditions in low Earth orbit, *Astrobiology* 12, 436-444, 2012  page 304
- H. Cottin, Y. Y. Guan, A. Noblet, **O. Poch**, K. Saiagh, M. Cloix, F. Macari, M. Jérôme, P. Coll, F. Raulin, F. Stalport, C. Szopa, M. Bertrand, A. Chabin, F. Westall, D. Chaput, R. Demets et A. Brack, The PROCESS experiment: an astrochemistry laboratory for solid and gaseous organic samples in low Earth orbit, *Astrobiology* 12, 412-425, 2012  page 313


Un autre article en premier auteur relatif aux travaux présentés dans ce manuscrit est en préparation :


- **O. Poch**, A. Noblet, F. Stalport, S. Kaci, C. Szopa, P. Coll, Chemical and kinetical laboratory insights into the evolution of several organic molecules under simulated Martian UV conditions (en preparation pour Icarus)


J.2. Présentations lors de conférences internationales

n°10 – **O. Poch**, M. Jaber, J.-F. Lambert, T. Georgelin, C. Szopa, F. Stalport, P. Coll, Laboratory simulation of organic molecules evolution at the surface of Mars, *European Planetary Science Congress (EPSC)*, 13 septembre 2013, Londres, présentation orale 


n°9 – M. Cabane, **P. Coll**, C. Szopa, D. Coscia, A. Buch, S. Teinturier, R. Navarro-Gonzalez, J.-P. Goutail, C. Montaron, J.-B. Rigal, J.-J. Correia, V. Guerrini, P. Poinson, M.-S. Clerc, M. Meftah, L. Soldani, F. Mettetal, M. Jérôme, C. Philippon, A. Galic, J. Sablairolles, S. Triqueneaux, D. Chazot, B. Toffolo, F.Y. Rakoto, A. Gaboriaud, F. Raulin, P. François, **O. Poch**, R. Sternberg, P. Mahaffy et l'équipe SAM, Initial performances/observations/results of the SAM gas-chromatograph (SAMGC) at Rocknest site, *44th Lunar and Planetary Science Conference*, 18-22 mars 2013, The Woodlands, poster 


n°8 – **O. Poch**, A. Noblet, M. Jaber, J. Lambert, T. Georgelin, C. Szopa, P. Coll, Laboratory Simulation of Organic Molecules Evolution at the Surface of Mars, session 404 Mars: Organics, Biomarkers, and Climate Change, *44th annual meeting of the Division for Planetary Sciences of the American Astronomical Society*, 18 octobre 2012, Reno, présentation orale 


n°7 – **O. Poch**, **P. Coll**, C. Szopa, A. Noblet, F. Stalport, An experimental study to support the search for organics at Mars, session F31, *39th assembly of Committee on Space Research (COSPAR)*, 19 juillet 2012 (30 min), Mysore, présentation orale 

n°6 – **O. Poch**, A. Noblet, P. François, F. Stalport, M. Jaber, J.-F. Lambert, C. Szopa, P. Coll, Studying processes impacting organic matter at Mars surface and subsurface, *European Planetary Science Congress – Division for Planetary Sciences of the American Astronomical Society Joint Meeting (EPSC-DPS) 2011*, Nantes, présentation orale 

n°5 – **P. Coll**, C. Szopa, **O. Poch**, A. Noblet, F. Stalport, K. Desboeufs, H. Cottin, Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE): assessing the processes impacting organic matter at Mars surface and subsurface, “Chemistry as a Tool for Space Exploration and Discovery at Mars” at the *242nd American Chemistry Society National Meeting & Exposition*, Denver, présentation orale

n°4 – **P. Coll**, C. Szopa, **O. Poch**, A. Noblet, K. Desboeufs, F. Stalport, H. Cottin, A. Buch, Mars organic molecules irradiation and evolution (MOMIE): Assessing the processes impacting organic matter at Mars surface and subsurface, Integrated and Valid In Situ Exploration of Planets (Including Earth) II Posters, *American Geophysical Union Fall Meeting 2011*, San Francisco, poster 

n°3 – **O. Poch**, A. Noblet, F. Stalport, K. Desboeufs, C. Szopa, P. Coll, Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE): assessing the processes impacting organic matter at Mars surface and Subsurface, *Origins 2011 ISSOL and Bioastronomy Joint International Conference*, Montpellier, poster 

n°2 – A. Noblet, P. Coll, C. Szopa, **F. Stalport**, **O. Poch**, Possible oxidants at Mars surface and their impact on organic matter, *Origins 2011 ISSOL and Bioastronomy Joint International Conference*, Montpellier, poster 

n°1 – A. Noblet, **P. Coll**, C. Szopa, F. Stalport, **O. Poch**, Stability of organic evidences of a past habitability of Mars: The MOMIE project, *International Conference Exploring Mars Habitability*, Lisbonne, poster



Chemical evolution of organic molecules under Mars-like UV radiation conditions simulated in the laboratory with the “Mars organic molecule irradiation and evolution” (MOMIE) setup



O. Poch^{a,*}, A. Noblet^a, F. Stalport^a, J.J. Correia^b, N. Grand^a, C. Szopa^b, P. Coll^a

^a LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France

^b LATMOS, UMR CNRS 8970, UPMC Univ. Paris 06, Université Versailles St-Quentin, Institut Pierre Simon Laplace, Quartier des Garennes, 11 Boulevard d'Alembert, 78230 Guyancourt, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 March 2013

Received in revised form

13 June 2013

Accepted 13 June 2013

Available online 24 June 2013

Keywords:

Mars

Organic molecules

Laboratory simulation

Ultraviolet radiation

ABSTRACT

Understanding the evolution of organic matter on Mars is a major goal to drive and discuss past, present and future *in situ* analyses. Here we demonstrate the ability of the MOMIE (for Mars organic molecules irradiation and evolution) laboratory device in giving both *in situ* qualitative and quantitative data on the evolution of organic molecules under simulated Martian surface ultraviolet light (190–400 nm), mean temperature (218 ± 2 K) and pressure (6 ± 1 mbar). We describe the chemical evolution of glycine, an amino acid, which is very rapidly processed when exposed to direct ultraviolet radiations, with a molecular half-life of 231 ± 110 h on Mars consistent with existing results. Moreover we report the first tentative detection of peptide bond formation activated by UV radiation reaching the Mars surface. We show that organics as simple as glycine could experience multiple chemical pathways at Mars, both in the solid and gaseous phase. Finally, we derive the quantum efficiency for the photodestruction of glycine of $2.18 \pm 1.45 \times 10^{-3}$ molecule photon⁻¹ in the 200–250 nm wavelength range. This value is significantly higher than previous estimates done by methane evolved measurements. Current and future studies performed with this simulation setup could produce kinetic and chemical insights into the evolution of organics on Mars.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

As for the Earth, organic matter has been brought to the surface of Mars since its formation, mainly through meteoritic, micro-meteoritic and cometary input (Botta and Bada, 2002; Flynn, 1996). Moreover, abiotic synthesis, potential prebiotic chemistry or even past biological activity on Mars could have increased the quantity and the diversity of Martian organic molecules. Organic matter is therefore expected to be present at the surface/subsurface of the planet at concentration levels detectable by space instrumentation. However the Viking and Phoenix landers, partly devoted to detect organics in soil samples, failed to provide absolute evidence of the presence of any organic molecule at their landing sites (Biemann, 1979; Biemann and Lavoie, 1979; Biemann et al., 1976; Boynton et al., 2009). This non detection may be

explained by (1) the absence of organics in the soil samples (Biemann, 2007; Biemann and Bada, 2011), or (2) the low sensitivity of the analytical instruments to detect the organic content of the samples (Navarro-Gonzalez et al., 2006), or (3) the functioning of the instruments inducing the decomposition of the organics due to the reactivity of the soil during heating (Navarro-González et al., 2010; Navarro-Gonzalez et al., 2011) or preventing the detection of peculiar molecular structures (Benner et al., 2000). These results motivated a characterization of the Martian environmental conditions likely to have an impact on the quantity and the nature of organic matter. Three main environmental conditions have been proposed to initiate processes impacting organic matter at the surface of Mars: (1) ultraviolet light from the Sun (Oro and Holzer, 1979), (2) oxidation processes at the surface and subsurface (Quinn and Zent, 1999; Zent and McKay, 1994), and (3) energetic particles radiation from galactic cosmic rays (nuclei) and solar flares (mostly protons and electrons) (Dartnell et al., 2007; Kminek and Bada, 2006; Molina-Cuberos et al., 2001).

UV radiation would interact with the first millimeter of the regolith (Cockell and Raven, 2004; Córdoba-Jabonero et al., 2005;

* Corresponding author. Tel.: +33 1 4517 1552; fax: +33 1 4517 1564.

E-mail addresses: olivier.poch@lisa.u-pec.fr, olivier.poch@gmail.com (O. Poch), fabien.stalport@lisa.u-pec.fr (F. Stalport), Jean-Jacques.Correia@latmos.ipsl.fr (J.J. Correia), noel.grand@lisa.u-pec.fr (N. Grand), cyril.szopa@latmos.ipsl.fr (C. Szopa), patrice.coll@lisa.u-pec.fr (P. Coll).

France et al., 2010) and energetic particles would interact with organics buried in the first meters of depth (Dartnell et al., 2007; Kminek and Bada, 2006), whereas oxidation processes could be efficient until 200 m of depth (Bullock et al., 1994; Zent, 1998).

Studying the influence of these surface environmental conditions on organic molecules is of prime interest to understand the chemical evolution of organic matter at Mars, to finally guide and discuss past, present and future *in situ* analyses. In this paper we present an experimental device enabling to simulate and follow *in situ*, at mean Mars temperature and pressure, the evolution of organic molecules submitted to ultraviolet photons in the range of energy representative of those reaching the surface of Mars.

2. Mars-like UV laboratory simulation setups: State of the art and new developments

Table 1 highlights some key parameters of former laboratory simulations submitting pure or mixed organic molecules to simulated Martian ultraviolet light (Hintze et al., 2010; Johnson and Pratt, 2010; Oro and Holzer, 1979; Schuerger et al., 2008; Stalport et al., 2008, 2009, 2010; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005, 2006) (for a comprehensive review including meteoritic material irradiation, read Table 2 in ten Kate (2010)). Among these parameters, the use of a Xenon arc lamp as the irradiation source has proven to better reproduce the energy and relative abundance of the ultraviolet photons (190 to 400 nm) supposed to reach the surface of Mars (Schuerger et al., 2003) compared to mercury, hydrogen or deuterium lamps that poorly match the solar irradiance at these wavelengths. Moreover, temperature and pressure also have to be representative of the Martian ones for several reasons. First because temperature can influence the kinetic of the reactions taking place in the simulation reactor (Ten Kate et al., 2006), as pressure may also do (Keppler et al., 2012). Second because the chemical stability and physical state (solid or gas) of the products is largely dependent of these parameters. Temperature and pressure control is also essential during the analyses of the samples. Indeed, if analyses are required to be done outside the reactor, residues obtained after the simulation can be altered by the laboratory conditions (heating upon return to room temperature and pressure, humidity, atmospheric gases etc.). Thus, when it is possible, analysis should be made during the simulation at constant environmental conditions in order to retrieve information on both the kinetic

of transformation and the nature of the products (quantitative and qualitative results, as indicated in Table 1).

Thanks to the expertise gathered by former simulation experiments, the new version of the MOMIE setup combines a representative simulation of Martian environmental conditions (UV range and spectrum, temperature and pressure) along with the capability to conduct qualitative and quantitative chemical analysis *in situ* during the simulation (see Table 1). Additionally, the combination of a nanometer thin organic sample with a high photons flux (see Section 3.2 and Section 3.4) improves the accuracy of the kinetic measurements (photodissociation rates, half-lives) and maximizes the chance of detecting potential solid end-products of the studied compounds. The capabilities of the MOMIE device have been tested with samples of glycine. This amino acid, mainly studied within Martian surface context (Oro and Holzer, 1979; Stalport et al., 2008; Stoker and Bullock, 1997;

Table 2
Spectral assignments and wave numbers of infrared bands of glycine deposits.

Label	Wavenumber (cm ⁻¹)		Band assignment ^e
	This work (218 K, 6 mbar)	Reference	
a	3457	3437 ^b	ν_{OH} ?
b	3183	3186 ^a	$\nu_{as}NH_3^+$
c	2980	2977 ^b	$\nu_{as}CH_2$
d	2905	2899 ^b	$\nu_sNH_3^+$
e	2812	2826 ^a	$\delta_sNH_3^+ + \omega CH_2$
f	2730	2733 ^b	$\delta_{as}NH_3^+ + \rho NH_3$
g	2605	2622 ^b	$\delta_{as}NH_3^+ + \nu CN$
h	2538	2532 ^b	$\delta_{as}NH_3^+ + \rho CH_2$
i	2150	2135 ^a	$\tau NH_3^+ + \delta_{as}NH_3$
j	1690	1745 ^b	ν_{COOH} ?
k	1663	1664 ^{a,c,d}	$\delta_{as}NH_3^+$
l	1593	1593 ^a	$\nu_{as}COO^-$
m	1520	1524 ^a	$\delta_sNH_3^+$
n	1415	1413–1421 ^a	ν_sCOO^-
o	1336	1334–1340 ^a	ωCH_2

Reference wave numbers are taken from:

^a Uvdal et al. (1990).

^b Rosado et al. (1998).

^c Stievano et al. (2010).

^d Chernobai et al. (2007).

^e ν , stretching; δ , bending; ω , wagging; ρ , rocking; τ , torsion; s , symmetric; as , asymmetric.

Table 1
Laboratory simulations of the evolution of pure or mixed organic molecules under simulated Mars surface ultraviolet light.

Reference	Sample phase	Temperature (°C)	Pressure ^a (mbar)	Irradiation source	Oxidant(s)	<i>In situ</i> analysis	Analysis/results
Oro and Holzer (1979)	Solid	–10 to 25	0.001 (N ₂)	Mercury lamp	Dioxygen gas	No	Qualitative and quantitative
Stoker and Bullock (1997)	Solid	R.T.	100 (CO ₂ +)	Xenon lamp		Yes	Qualitative and quantitative
Ten Kate et al., 2006	Solid	–63 and R.T.	10 ^{–7} and 7 (CO ₂)	Hydrogen and deuterium lamps		Yes	Quantitative
Schuerger et al. (2008)	Solid	–80, –10 and +20	7.1 (CO ₂ +)	Xenon lamp		No	Qualitative and quantitative
Stalport et al. (2009)	Solid	–54	0.01 (N ₂)	Xenon lamp		No	Qualitative and quantitative
Johnson and Pratt (2010)	Aqueous solution	–135 to +40	7 to 15 (CO ₂ +)	Xenon lamp	Iron sulfates	No	Quantitative
Hintze et al. (2010)	Solid	–10 and R.T.	6.9 (CO ₂ +)	Xenon lamp		No	Qualitative and quantitative
Shkrob et al. (2010)	Aqueous solution	–196	1000 (N ₂)	Nd:YAG pulsed laser	Goethite, hematite, anatase	Yes	Qualitative
MOMIE setup (this study)	Solid	–55	6 (N ₂)	Xenon lamp	Mineral, H ₂ O/H ₂ O ₂ ^b	Yes	Qualitative and quantitative

^a Indications relative to the composition of the gas phase are provided in brackets, “CO₂+ indicate a gas mixture simulating the Martian atmosphere, for more information see Table 2 in ten Kate (2010).

^b Not presented in this paper, but will be implemented in studies to come. Adapted from ten Kate (2010).

Ten Kate et al., 2005) is here taken as a reference to validate the experimental setup. This paper will focus on direct UV irradiation of glycine, but the device has also been designed for the investigation of oxidation processes initiated by minerals and/or gas phase oxidants that will be the purpose of future studies.

3. Material and methods

3.1. Laboratory simulation: The Mars organic molecule irradiation and evolution (MOMIE) setup

The MOMIE experimental device can be divided in six parts (Fig. 1):

- (A) The reactor, in which the sample is exposed to Martian surface-like environmental conditions. The reactor (Fig. 2) has been machined by STIM (Société de Tolerie Industrielle et Mécanique, Fr.). It allows the cooling of the sample by a cryothermostated fluid circulation system and it is connected

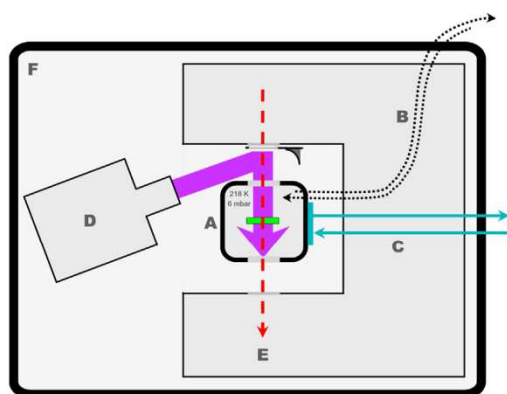


Fig. 1. Scheme of the MOMIE simulation experiment. This experimental set-up is composed of (A) a reactor (see Fig. 2) housing the sample ($\sim 10^{-7}$ m thick deposit on an MgF_2 window, in green) which is maintained at 6 mbar, thanks to gas circulation system (B), and 218 K, using a cryostat (C). The irradiation source is a Xenon arc lamp (D), and a mobile mirror enables to switch between irradiation or analysis phases via FT-IR spectroscopy (E). A glove compartment (F) filled with dinitrogen contains the entire device. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

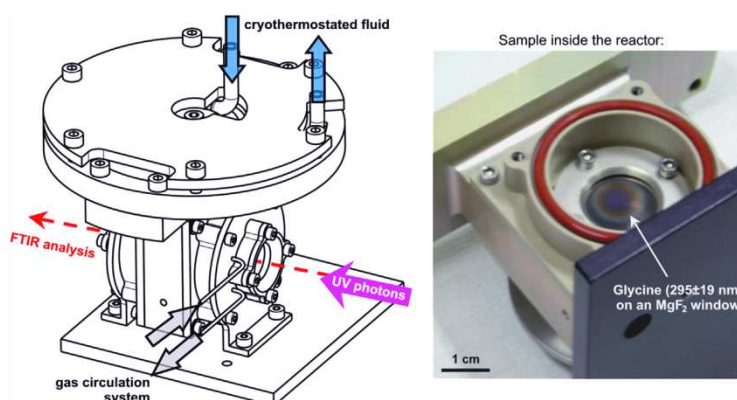


Fig. 2. Scheme of the reactor (left) and picture of the internal part (right) of the “Mars organic molecule irradiation and evolution” (MOMIE) reactor. This reactor enables both *in situ* UV irradiation and IRTF monitoring of the sample at mean Mars surface temperature (218 K) and pressure (6 mbar). (For a colored version of this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

to a gas circulation system allowing the control of the pressure and the composition of the gas phase. The external parts of the reactor consist of two magnesium fluoride optical windows (MgF_2 —purchased from CVI Melles Griot) on both sides of the sample compartment, enabling transmission of both infrared and ultraviolet radiations (transparent in the $0.12\text{--}8.5\ \mu\text{m}$ ($1200\text{--}83000\ \text{cm}^{-1}$) range).

- (B) The gas circulation system, consisting in a pump (Leybold Trivac E2) and a pressure sensor, maintains a pressure of 6 ± 1 mbar in the sample compartment, consistent with the mean surface pressure (Kieffer et al., 1992). The atmosphere of the reactor is filled with dinitrogen (≥ 99.995 vol% from Linde). A former study performed by Ten Kate et al. (2006) did not show any impact of a representative atmosphere of carbon dioxide on the evolution of glycine samples under UV, compared with a purely dinitrogen atmosphere. Dinitrogen was chosen because it does not undergo photodissociation in the UV range simulated here (> 190 nm) and it is chemically neutral toward the sample.
- (C) The cryothermostated fluid circulation generated by a cryostat (LAUDA Master proline RP890) allows the control of the sample temperature. By thermal conduction, the circulation of the cryothermostated fluid (polymethylsiloxane) cools the sample to a temperature equivalent to the average Mars surface temperature (218 K, considering seasonal and latitudinal variations, see Kieffer et al. (1992)). The temperature measured by a thermocouple near the sample is 218 ± 2 K.
- (D) The irradiation source is a Xenon arc lamp (UXL-150SP purchased from LOT-ORIEL). This lamp delivers an UV irradiance spectrum from 190 to 400 nm qualitatively similar to the irradiance predicted by models at the surface of Mars (see Fig. 3). The bulb is placed inside a lamp housing equipped with a rear reflector and a fused silica lens. The output beam is focused on the sample area in the reactor with a concave mirror. See Section 3.4 below for complementary information regarding the UV flux characterization and monitoring.
- (E) The chemical evolution of the sample is monitored with a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) (Spectrum 100 from Perkin Elmer). This non-destructive technique offers qualitative and quantitative analyses resolved in time. Spectra (I) are acquired with 50 scans, at a resolution of $2\ \text{cm}^{-1}$ and ratios I/I_{ref} are calculated with reference spectra (I_{ref}) obtained under the same experimental conditions with an empty MgF_2 sample window.

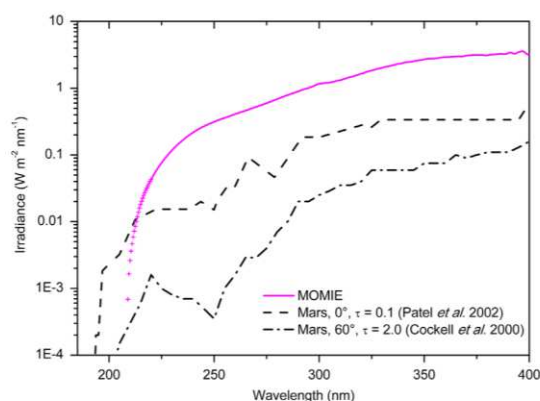


Fig. 3. Absolute irradiance spectrum received at the top of the sample in the MOMIE simulation device (solid line) compared to two theoretical irradiance spectra at the surface of Mars (dotted lines) for two extreme scenarios: (1) during northern summer ($L_s=70^\circ$) for low dust loading ($\tau=0.1$), at the equator and local noon (taken from Patel et al. (2002)); (2) during spring (vernal equinox) for a dusty day ($\tau=2.0$), at 60°N and local noon (taken from Cockell et al. (2000)).

(F) The glove compartment, containing the entire device, is purged and over-pressurized with N_2 ($\geq 99.995\text{ vol\%}$ from Linde) to prevent ozone production from photolysis of oxygen molecules. Ozone could absorb UV radiation leading to the decrease of the UV influx. Moreover, the purge of nitrogen prevents the condensation of water vapor on the optical windows.

3.2. Sample preparation and characterization

The sample studied in the MOMIE device consists of a thin layer of pure organic molecule deposited on an MgF_2 optical window. The sample has to be thin enough to allow to quantify the decay of the irradiated molecules by preventing saturation of the infrared signal in transmission mode and being optically thin in the 190–400 nm range, allowing the determination of molecular kinetic parameters (see Section 3.3.1). The deposition of this thin layer is performed by sublimation and recondensation in a separate reactor. A detailed description of this process has already been published (Guan et al., 2010). Briefly, the powder of the organic molecule is put in an oven heated under vacuum (10^{-4} mbar) to the controlled temperature so that the molecule slowly sublimates and homogeneously recondensates on the optical window put directly above the oven. This technique leads to a homogeneous deposit sufficiently thin to allow *in situ* analyses by FTIR transmission spectroscopy inside the MOMIE reactor. The thinness of the deposit also provides a moderate UV absorption that is needed for an accurate determination of molecular kinetic parameters (see Section 3.3.1). The organic film thickness is measured by interferometry during its deposition (observation of interference fringes), or after its deposition using an interference microscope (WYKO NT1100 Optical Profiling System by Veeco). Prior to the irradiation experiments, we verified that the samples are stable and do not undergo sublimation at 218 K and 6 mbar in the reactor.

For the glycine samples studied in this paper the sublimation/recondensation deposition has been done at a 130°C oven temperature and a 3.2×10^{-3} mbar pressure, with glycine purchased from VWR BDH Prolabo (98%, product no. 24403.298). All the obtained samples had thicknesses of 295 ± 19 nm.

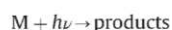
3.3. Analyses of the samples before, during and after simulation

3.3.1. In-situ chemical analysis by infrared transmission spectroscopy

The chemical evolution of the studied molecules is deduced, both qualitatively and quantitatively, from transmission infrared spectra obtained *in situ* during the simulation under UV flux at mean Martian temperature and pressure. The production of new compounds is monitored throughout the qualitative interpretation of infrared spectra changes during simulation, and is supported by *ex-situ* ultraviolet analyses described below.

The goal of the quantitative analysis, using the measured FTIR spectra I/I_{ref} (see Section 3.1), is the determination and comparison of the half-life of the studied molecules. For absorption bands specific of the studied compound, we assume that the number of molecules is proportional to their area A_t (absorbance $\cdot \text{cm}^{-1}$) with t being the irradiation time. The quantitative evolution of our sample is determined by plotting the relative abundance (calculated as $A_t/A_{t=0}$) of the studied compound as a function of the irradiation time t .

Assuming that the photodestruction of the molecule (M) is an irreversible process, we have:



Furthermore, if the sample is optically thin, meaning that most of the molecules constituting the deposit are irradiated by the same photons flux (i.e. average UV transmittance of more than 70% from 190 to 300 nm), the decrease of the number of molecules follows a first order kinetic (House, 2007):

$$dN = -J \times N \times dt \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_{t=0}}\right) = -J \times t \quad (2)$$

$$\frac{N_t}{N_{t=0}} = \exp(-J \times t) \quad (3)$$

where J is the photodestruction constant (s^{-1}):

$$J = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} \times \sigma_{\lambda} \times F_{\lambda} \times d\lambda \quad (4)$$

with Φ_{λ} the quantum yield of photodissociation of the molecule (molecule photon $^{-1}$), σ_{λ} the absorption cross section of the molecule (cm^2 molecule $^{-1}$), F_{λ} the photon flux (photon $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$).

By fitting the experimental plot $A_t/A_{t=0}=f(t)$ with Eq. (3), the photodestruction constant J can be determined experimentally. The half-life $t_{1/2}$ is given by:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{J} \quad (5)$$

If the experimental irradiation time is sufficiently long ($A_t/A_{t=0} < 50\%$) the half-life can be determined graphically (see Fig. 7).

3.3.2. Determination of ultraviolet absorption spectra

Ultraviolet absorption spectra of the samples were acquired in order to: (1) characterize the absorption of glycine deposits in the ultraviolet range relevant for the surface of Mars (190–400 nm), (2) verify that the samples are optically thin prior to their introduction in MOMIE the reactor, (3) characterize the absorption of the samples after simulation to retrieve information about their chemical evolution. A Perkin-Elmer Instruments “Lambda 40” was used to acquire the UV absorption spectra by transmission shown in Fig. 5. The MgF_2 window supporting the organic deposit was inserted within the solid sample holder of the UV spectrometer, and an empty MgF_2 window was used for reference prior to the sample measurement.

3.4. UV flux characterization and monitoring

To date, we have no *in situ* measurement of the solar radiation reaching the surface of Mars. However, several theoretical works have been done computing the radiative transfer for ultraviolet radiation in the Martian atmosphere, in order to estimate the UV spectrum and flux at the surface (Cockell and Andradý, 1999; Cockell et al., 2000; Kuhn and Atreya, 1979; Patel et al., 2002, 2003, 2004; Rontó et al., 2003). These theoretical models show that the absorbance by atmospheric carbon dioxide prevent any photon of wavelength lower than 190 nm to reach the surface of Mars, and that the UV transmission of the atmosphere depends mainly on the ozone and aerosol concentrations. Fig. 3 shows theoretical irradiance spectra for two extreme scenarios: (1) during northern summer ($L_s = 70^\circ$) for low dust loading ($\tau = 0.1$), at the equator and local noon (taken from Patel et al. (2002)); (2) during spring (vernal equinox) for a dusty day ($\tau = 2.0$), at 60°N and local noon (taken from Cockell et al. (2000)).

Fig. 3 also shows the absolute irradiance spectrum received at the top of our sample, measured in the 200–400 nm range using a radiocalibrated UV spectrometer (Black Comet C50, from StellarNet Inc., US). The measurement has been done by putting an integration sphere at the same place as the sample and under the dinitrogen atmosphere. Hence, the measured spectrum takes into account the actual transmission of the optics from the Xenon arc lamp to the surface of the sample (Fig. 1). The overall shape of the experimental irradiance spectrum is close to the theoretical ones, although data in the 200–220 nm range (shown with individual crosses) suffered from uncertainties due to stray light and temperature variations in the spectrometer. Nevertheless, bulb and lens are made of fused silica that cut off between 180 and 190 nm, preventing any photon of higher energy to interact with our sample.

Fig. 3 also shows that the focussing of the beam leads to a spectral irradiance at the top of our sample higher in intensity than the theoretical ones at the surface of Mars. The calculated irradiance from 200 to 400 nm is of $289 \pm 3 \text{ W m}^{-2}$ in our experimental simulation device, compared to the mean irradiance on Mars of $48 \pm 7 \text{ W m}^{-2}$ for the theoretical models depending on the scenario. The irradiance of the MOMIE setup corresponds to a photon flux of $5.5 \pm 0.3 \times 10^{19} \text{ photon m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in the 200–300 nm range, in which most of the organic molecules have absorption maxima. Compared to classical Mars simulation chambers, this higher flux (sending more photons while having representative energies) enables us to accelerate the evolution of our samples, improving the accuracy of kinetic data (longer irradiation time) and the detection of photoproducts.

The Xenon arc lamp producing the UV flux also generates a large amount of photons in the infrared range from 700 to 2200 nm. When the sample is irradiated in the simulation setup, the temperature ($218 \pm 2 \text{ K}$) measured by the thermocouple near the sample increases no more than 2 K. Complementary experiments were performed with glycine deposits to test their evolution when they are irradiated only by the infrared photons emitted by the lamp, using a low pass filter with a cutoff at 495 nm (colloidally colored glass GG495 from Schott). After an irradiation time equivalent of a standard MOMIE simulation, no new infrared features were observed in the spectra and the area of the main infrared peaks have only decreased of 0.3%. Thus, the infrared photons received by our samples have a negligible impact on the chemical evolution of our sample. The chemical evolution we monitor is only due to the UV photons interacting with our samples.

4. Results

4.1. Glycine samples characterization

The FTIR spectrum of a glycine deposit obtained after sublimation/recondensation deposition is shown in Fig. 6, with assignment of the

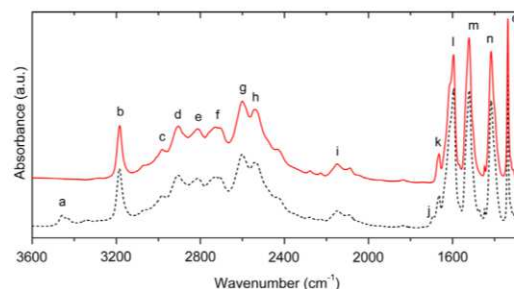


Fig. 4. Infrared spectra of two glycine deposits (red and black lines) obtained under the same conditions after sublimation/recondensation deposition process on a magnesium fluoride (MgF_2) window. Spectra are reproducible from one deposit to another, excepted for two weak bands at 1690 and 3457 cm^{-1} (labels "a" and "j", attributed to carbonyl and hydroxyl groups of glycine carboxylic acid). However, this trace amount of glycine did not affect the evolution of glycine deposits qualitatively, nor quantitatively. Red and black spectra have been vertically offset for better clarity. For spectral assignments see Table 2. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

main infrared spectral bands in Table 2. We observe a broad band from 3400 to 2200 cm^{-1} , mainly due to NH_3 stretching modes, and four well defined bands from 1700 to 1200 cm^{-1} due to carboxylates stretching modes, NH_3 bending and CH_2 scissoring modes (infrared bands below 1200 cm^{-1} cannot be monitored in our experiment due to the cutoff of the MgF_2 windows, see Section 3.1). The band assignment (Table 2) is consistent with the zwitterionic form of the glycine, although weak bands at 1690 and 3457 cm^{-1} could be attributed to the carbonyl and hydroxyl groups of glycine ($\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_3^+$). Other deposits obtained under the same experimental conditions did not show these weak bands (red line in Fig. 4), so they are consistent with pure zwitterionic glycine. We performed simulation experiments on both samples without noticing any difference in the qualitative and quantitative results within error bars. This trace amount of glycine did not affect our results.

Moreover, solid glycine can adopt three crystalline forms: α , β and γ . By comparison of our spectra with studies performed by Chernobai et al. (2007), Liu et al. (2008) and Stievano et al. (2010), it appears that all our glycine deposits are consistent mainly with β -glycine (intense band at 3183 cm^{-1}), and trace of γ -glycine (weak band at 1663 cm^{-1}).

By monitoring the interference fringes during the deposition of glycine we controlled the thickness of the deposit, so we were able to prepare deposits of glycine of the same thickness: one interference fringe, equivalent to $295 \pm 19 \text{ nm}$, as measured by interference microscopy. UV transmission spectrum of these deposits (Fig. 5) shows an average transmittance value of 87% within the 190 – 350 nm range. So it is reasonable to assume that samples of such thickness are optically thin (see Section 3.3.1).

4.2. Glycine evolution under simulated Martian conditions

4.2.1. Qualitative evolution

The evolution of glycine under the simulated Mars surface conditions in the MOMIE setup is presented in Fig. 6. The upper spectrum represents the sample before the irradiation, and the lower spectrum after the irradiation. The decreasing intensity of the infrared bands reflects the photodecomposition of glycine molecules during the experiment. These spectra also show the emergence of new broad absorptions (red arrows in Fig. 6): a first one in the 3600 – 3000 cm^{-1} range, centered around 3250 cm^{-1} , and a second one in the 1720 – 1680 cm^{-1} range, along with a broad increase of absorption between the infrared bands of the whole 1700 – 1300 cm^{-1} domain.

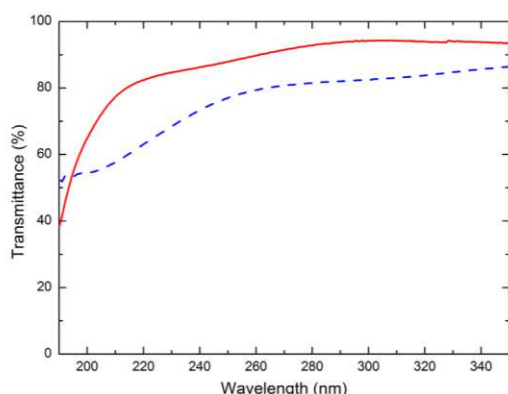


Fig. 5. Ultraviolet transmission spectra of glycine deposits before (solid line, red) and after (dashed line, magenta) simulations in the MOMIE setup. The average transmittance of the initial deposit (β -glycine) between 190 and 350 nm is of 87%, so it can be considered as optically thin (see Section 3.3.1). The lower transmittance of the spectra acquired after simulation (only $17 \pm 7\%$ of the initial glycine remaining) is likely due to a higher extinction of UV (most likely diffusion) by α -glycine compared to β -glycine. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

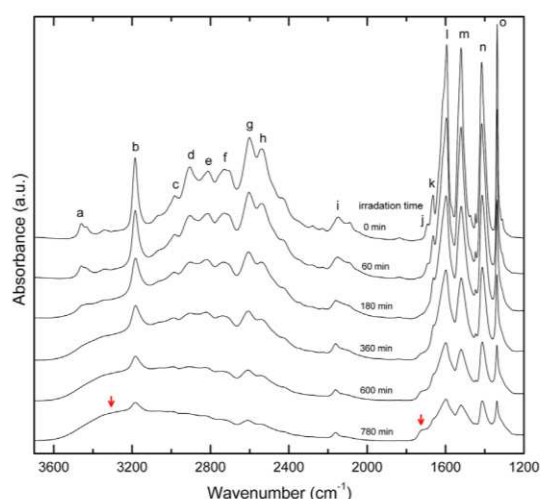


Fig. 6. *In situ* transmission infrared spectra showing the evolution of glycine during an UV irradiation under Martian mean temperature (218 ± 2 K) and pressure (6 ± 1 mbar) in the MOMIE simulation device. Infrared spectra have been offset for better clarity: the upper spectrum represents the sample before irradiation and the lower one after the simulation, whose maximum absorbance values are 0.20 and 0.04, respectively. The cumulated irradiation time is shown on each spectrum. Red arrows indicate the emergence of new absorptions interpreted as water ice production (O–H broad absorption between 3600 and 3000 cm^{-1}) consecutive to the formation of a peptide bond (amide around 1720–1680 cm^{-1}). For spectral assignments see Table 2. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

These absorption features may be consistent with the formation of a photoproduct of glycine in the solid phase and/or a modification of the crystallization state of glycine. Candidates of solid photoproducts absorbing at these wavelengths may be water ice (H_2O), methanoic acid (HCOOH), acetic acid (CH_3COOH), glycolic acid ($\text{HO-CH}_2\text{COOH}$) as detected by Oro and Holzer (1979), or glycine polypeptides (glycylglycine $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)-NH-CH}_2\text{-COOH}$ for example, or cyclo-glycylglycine). Complementary experiments (not presented here) have shown that the

formation of a water ice layer on a glycine deposit, made by injection of water vapor in the MOMIE setup, gives a broad absorption centered at 3200 cm^{-1} that is consistent with the absorption feature emerging between 3600 and 3000 cm^{-1} but not for the one at 1720–1680 cm^{-1} . Moreover, when glycine deposits are kept in the chamber at 218 K and 6 mbar without irradiation, deposition of water ice is not observed. So the broad absorption centered at 3200 cm^{-1} (Fig. 3) may be consistent with the production of water consecutive to UV irradiation of the glycine samples. Methanoic or acetic acid would give a maximum absorption centered, respectively, around 1700 cm^{-1} or 1730 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) that could match the 1720–1680 cm^{-1} feature, but they would also give strong absorptions at 1200 cm^{-1} or 1300 cm^{-1} , respectively ($\nu\text{C-O}$) that are not obvious in our data, and a broad bump centered around 3100 cm^{-1} or 2900 cm^{-1} , respectively (νOH and νCH) also not consistent with our feature centered at 3250 cm^{-1} (see Cyriac and Pradeep (2005) and Gadermann et al. (2007) for methanoic acid, and Gao and Leung (2005) for acetic acid). Similarly, spectral signature of glycolic acid would give absorption maxima at 1700 cm^{-1} that could match the 1720–1680 cm^{-1} feature, but also a broad absorption centered around 3100 cm^{-1} , and several other maxima at 1600, 1400, 1200 cm^{-1} that do not match our spectra Fig. 6 (see Munoz Caro and Schutte (2003)). The 1720–1680 cm^{-1} absorption feature could be best matched by the C=O stretching of amide at 1680 cm^{-1} , especially if we consider the formation of a peptide bond between two or more glycine molecules (Fischer et al., 2005). Peptide bond is formed by the nucleophilic attack of the amine group of one molecule on the carboxylic group of another, releasing a water molecule. This scenario is consistent with the absorption between 3600 and 3000 cm^{-1} , which may be attributed to the O–H vibration of the water molecules produced via the peptide bond formation reaction and kept on the sample surface at 218 K and 6 mbar. The formation of glycine polypeptide along with the presence of water in the crystal matrix of the remaining glycine could also explain the broadening of the glycine infrared bands as the irradiation proceeds (Fig. 6).

In order to confirm the identification of these potential solid products, we analyzed the residue obtained after simulation by gas chromatography coupled to mass spectroscopy (GC–MS) using a protocol described in Buch et al. (2006) (a chemical derivatization step was needed to increase the volatility of refractory or polar organics and facilitate their analysis by the gas chromatograph, see Buch et al. (2006) for details). The obtained chromatograms do not show any detectable new product compared to reference non irradiated samples of glycine. Although this non-detection cannot rule out the presence of peptides in the samples, further work is needed to confirm its presence.

Along with the emergence of new absorption bands, infrared spectra also show a distortion and a broadening of the initial glycine absorption bands. Moreover, microscopic imaging of the residue shows complex patterns when non-irradiated deposit appears homogeneous, and UV spectrum of the residue presents an enlargement of the absorption maximum at 200–210 nm (see Fig. 5). Taken together, these observations are consistent with a modification of the crystallization state of glycine. As for the UV spectrum, the very broadly shapes of the absorptions emerging in the vicinity of the most intense infrared bands of glycine (at 3183 cm^{-1} and in the 1700–1300 cm^{-1} range) are likely due to enlargements of preexisting bands caused by a change of the crystallization state of glycine molecules initiated by the interaction with UV photons and/or the peptide bond formation releasing water into the crystal matrix. In this regard, Liu et al. (2008) indicate that β -glycine transforms to α -glycine in the presence of water molecules. Nevertheless, only a change of crystallization state cannot explain the strong absorption emerging at

1720–1680 cm^{-1} , best matched by the amide vibration of the peptide bond.

Because one single scenario cannot fully explain the spectral signatures we obtained, we tentatively conclude that the irradiated glycine deposits have undergone simultaneously the formation of a peptide bonds between glycine molecules ($-\text{NHC(O)}-$) via a dehydration reaction along with a change of crystallization state (β -glycine + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha$ -glycine).

Furthermore, it is surprising to notice that the spectra acquired after the simulation (Fig. 5) show a decrease of the transmittance of more than 10% over the entire 200–350 nm range, while the quantity of glycine on the sample has been reduced to $20 \pm 2\%$ (see Fig. 7). This observation could be due to a higher extinction of UV by the new crystallization state of glycine (maybe α -glycine) compared to β -glycine. The complex patterns seen in microscopic imaging likely produce more diffusion of UV photons, explaining the lower transmittance observed in Fig. 5.

4.2.2. Quantitative evolution

To calculate the amount of glycine remaining after each irradiation phase, we follow the absorbance of three infrared bands minimally biased by the new absorption features mentioned above. These three bands have maxima intensities at 2605 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} and 1415 cm^{-1} (see Fig. 6 and Table 2). The relative abundance of glycine deduced from these three bands follows a first order kinetic with a dispersion of the values from 4 to 10% (error bars in Fig. 7) that we attribute to the spectral effect of the change of the crystallization state of glycine during irradiation, as mentioned above. This constitutes the main source of

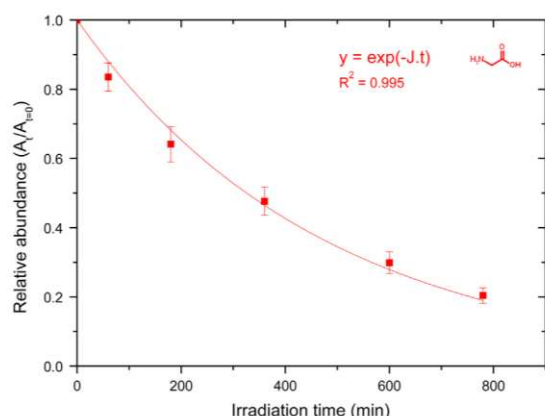


Fig. 7. Relative abundance of glycine plotted against the irradiation time in the Mars organic molecule irradiation (MOMIE) simulation setup. Glycine follows a first order kinetic decay with a correlation factor (R^2) of 0.995.

Table 3

Kinetic data derived from the evolution of glycine under simulated Martian UV conditions.

Photodestruction constant J (s^{-1})	Half-life $t_{1/2}$ (s)
$1.08 \pm 0.52 \times 10^{-6\text{a}}$	$8.31 \pm 3.97 \times 10^5\text{a}$
Quantum efficiency of photodecomposition 200–250 nm (molecule photon $^{-1}$)	
$2.18 \pm 1.45 \times 10^{-3}$	

^a Data extrapolated for maximum Martian insolation computed by Patel et al. (2002) (at the equator, for northern summer, $L_s = 70^\circ$, low dust loading, $\tau = 0.1$, and local noon).

uncertainty of our quantitative results. As a result, Fig. 7 shows the mean value of the relative abundance of glycine plotted as a function of the irradiation time. This experimental plot fits very well with a first order kinetical model (Eq. (3)) with a correlation factor $R^2 = 0.995$. And because only $20 \pm 2\%$ of glycine remains after the simulation, we have a great confidence on the order of the kinetical law given that the duration of the simulation surpasses the characteristic time τ , reached at 37% (the characteristic time τ is defined as $A_t/A_{t=0} = \exp(-t/\tau)$, for $t = \tau$ $A_t/A_{t=0} = \exp(-1) = 0.37$). Moreover, we know that the deposit is optically thin (Fig. 5), so we can confidently deduce molecular photodestruction constant and half-life from these experiments (see Section 3.3.1).

After a series of semi-quantitative experiments devoted to make qualitative observations and to verify the first order of the kinetic of the reaction (Figs. 4–6), accurate quantitative simulations were performed with a precise measurement of the UV flux to derive the kinetic data. For a UV flux of $7.4 \pm 1.6 \times 10^{19}$ photon $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ between 200 and 300 nm, we found a molecular photodestruction constant J of $9.67 \pm 1.82 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ giving a half-life $t_{1/2}$ $7.43 \pm 1.40 \times 10^4 \text{s}$ for glycine in our simulation setup. An extrapolation of these kinetical values for the photon flux at the surface of Mars is given in Section 5.

5. Discussion

The chemical evolution of glycine under simulated Martian conditions was brought out both qualitatively and quantitatively by the MOMIE simulation setup.

Derived kinetical data of glycine in the MOMIE simulation setup have been extrapolated to Mars for an integrated flux of 7.2×10^{18} photons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ between 200 and 300 nm (equivalent to the highest scenario computed by Patel et al. (2002) for the Martian surface UV flux, at the equator and local noon during northern summer ($L_s = 70^\circ$) for low dust loading ($\tau = 0.1$), see Fig. 3), giving a molecular photodestruction constant J of $1.08 \pm 0.52 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ and a half-life $t_{1/2}$ for glycine of $8.31 \pm 3.97 \times 10^5 \text{s}$ ($231 \pm 110 \text{h}$) considering a continuous exposure to a constant UV flux at the surface of Mars (Table 3).

The half-life of glycine under simulated Martian conditions has been estimated by previous studies. Ten Kate et al. (2006) found a value of $36 \pm 17 \text{h}$ for glycine at 294 K and 7 mbar, and $250 \pm 2083 \text{h}$ at 210 K and 10^{-7} mbar. Our result ($231 \pm 110 \text{h}$), obtained at 218 K and 6 mbar, is consistent with the latter value but we determined it with a lower uncertainty mainly because of the kinetical precision described above (while Ten Kate et al., 2006) did not reach a final degradation rate lower than 95%, we performed irradiations sufficiently long to reach a final degradation rate of $20 \pm 2\%$ for glycine, see Fig. 7). Similarly, Stalport et al. (2008), from a previous version of the MOMIE setup, calculated a half-life of the same order of magnitude (335 h) although the deposit was not optically thin and the final mass loss was 83%.

Taken together, all these results indicate that when exposed to the surface radiation conditions, glycine is very rapidly processed by the ultraviolet photons within a timescale of few tens of sols.

Knowing the thickness of our deposits measured by interferometry ($295 \pm 19 \text{nm}$), we can calculate the quantity of glycine exposed to the UV flux ($58 \pm 4 \mu\text{g}$ assuming a density of 1.61g cm^{-3}) and approximate a quantum efficiency for the transformation of glycine. In the 200–250 nm range, including the maximum of absorption of glycine, (see Fig. 5) our estimation of the quantum efficiency is $2.18 \pm 1.45 \times 10^{-3}$ molecule photon $^{-1}$ (Table 3). This result is three orders of magnitude higher than the quantum efficiency of $1.46 \pm 1.00 \times 10^{-6}$ molecule photon $^{-1}$ measured for glycine mixed with Mars-analog soil by Stoker and

Bullock (1997). The calculation of Stoker and Bullock (1997) was based on the assumption that under UV photons each molecule of glycine is broken down in one molecule of methane. By measuring the production rate of methane, they deduced a quantum efficiency for the photodecomposition of glycine. However, glycine may follow various chemical pathways, producing several gases (CO_2 , HCN (Ehrenfreund et al., 2001), CH_4 (Stoker and Bullock, 1997), CO and NH_3 (Oro and Holzer, 1979)) and solid products (i.e. peptide bond as tentatively shown in this study or glycolic acid as shown by Oro and Holzer (1979)), so the initial assumption made by Stoker and Bullock (1997) may be a significant source of error. In the present study, the quantum efficiency is derived from measurement of the relative quantity of glycine performed by FTIR spectroscopy during the course of the simulation, with a consumption of $80 \pm 2\%$ of the initial quantity of glycine at the end of the simulation, against $\sim 0.75\%$ for Stoker and Bullock (1997) (Fig. 4a in Stoker and Bullock (1997)). The gap between our data compared to those from Stoker and Bullock (1997) indicates that it may be necessary to monitor directly the evolution of the quantity of exposed molecules to retrieve more representative kinetic data, taking into account all the potential chemical pathways.

It is important to note that kinetic data presented here (Table 3) are given for glycine directly exposed to Mars-like ultraviolet light. Further studies will question the effect of minerals relevant for the Martian environment on these kinetic data.

Along with quantitative data, we also obtained qualitative information regarding the nature of the solid photoproduct of glycine, showing that the MOMIE setup is able to reveal not only the decay but also the chemical evolution molecules may undergo if exposed at the surface of Mars.

We clearly observed a modification of the crystallization state of glycine when irradiated by ultraviolet photons at 218 K and 6 mbar. This may be correlated to the formation of peptide bonds between glycine molecules via a dehydration reaction. Indeed, water ice formation was observed on the sample as the amide signature of the peptide bond increased, and no additional bump that could be consistent with other candidate products was observed in the spectra (see Section 4.2.1 and Fig. 6). Whereas evolution of glycine under Martian conditions has been extensively studied (Noblet et al., 2012; Oro and Holzer, 1979; Stalport et al., 2008; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2006), to our knowledge this constitutes the first tentative detection of peptide bond formation in the solid phase, activated by simulated Martian UV at 218 K and 6 mbar. Peptide bond formations were also reported after exposure of amino acids monomers to VUV (145, 154 nm) and UVC (254 nm) photons in solid (Gontareva et al., 2009) or in gas phase (Lee et al., 2011, 2012), and after exposure to microwave (Basso et al., 2009), soft X-rays (Kaneko et al., 2005), protons (Pilling et al., 2012; Simakov et al., 1997) and keV ions (Wang et al., 2007). However, giving the low intensity of the amide absorption, the major reaction pathways for glycine under Martian ultraviolet light is likely decarboxylation and production of CO_2 , HCN (Ehrenfreund et al., 2001; Johnson et al., 2012) or CH_4 (Schuerger et al., 2011; Stoker and Bullock, 1997). While most of glycine is photodecomposed into gases, trace of polypeptides may be remnants of its presence; especially since polypeptides have proven to be more resistant to UV photons than amino acid monomers (Barbier et al., 1998; Boillot et al., 2002). Consequently, studying the stability of the peptide bond under Martian simulated conditions would be relevant for future studies.

Moreover, the observation of a lower average transmittance (75%) for the glycine residue obtained after simulation (containing $20 \pm 2\%$ of remaining glycine) compared to the same sample before simulation (transmittance of 87%, containing 100% of glycine) indicates that the crystalline state of the molecule plays a major role in modifying its ability to absorb and diffuse UV photons in the 190–400 nm range (see Fig. 5).

6. Conclusion

Understanding the fate of organic matter at the surface of Mars is essential to drive and discuss *in situ* analysis at Mars. No definitive evidence of organic matter have been found to date on Mars (ten Kate, 2010), although recent reanalysis of the Viking Lander results suggests the presence of 0.7 to 6.5 ppm of organic carbon at Vikings 1 and 2 landing sites (Navarro-González et al., 2010; Navarro-Gonzalez et al., 2011). What is the chemical nature of this potential reservoir? What are the timescales of the evolution of organics via different processes at Mars? As new *in situ* analyses are ongoing since August 2012 with the Curiosity rover (Mahaffy et al., 2012), equipped with the most capable suite of instruments ever sent to Mars, these questions may find answers. In this context, we developed a simulation setup aiming to support current and future analysis at Mars.

The MOMIE (for Mars organic molecule irradiation and evolution) simulation setup provides both quantitative and qualitative data on the evolution of specific organic molecules under simulated Martian conditions. Because it enables *in situ* analysis via infrared transmission all along the simulations the relative quantity of the exposed molecule can be measured, and the solid photoproducts can be detected and identified without requiring to return to terrestrial conditions to perform analysis. Consequently, we report for the first time the tentative polymerization of glycine activated by UV radiation reaching the surface of Mars (190–400 nm). While most of the glycine would undergo photodecomposition into gaseous products as often described before, it may also undergo polymerization processes in the solid phase and may ultimately produce refractory end-product material.

The multiple evolution pathways glycine may follow under Martian UV conditions indicate that the measurement of evolving methane performed by Schuerger et al. (2011) and Stoker and Bullock (1997) may only derive minimum values of molecular kinetical data. Indeed, by measuring directly the abundance of exposed glycine, we derive a photodecomposition quantum efficiency of $2.18 \pm 1.45 \times 10^{-3}$ molecule photon⁻¹ in the 200–250 range higher by three orders of magnitude compared to former value obtained by Stoker and Bullock (1997). Taking into account this new value may affect significantly the results from theoretical calculations performed with the data from Stoker and Bullock (1997) as reference (Moores et al., 2007; Moores and Schuerger, 2012).

While the current study focused only on the analysis of the solid phase, a simultaneous analysis of the gaseous species expected from the photodecomposition of organic molecules would be of great interest. In particular, it could provide estimates of the quantum yield of methane, identified as a major gaseous product of UV irradiation of organics under Martian conditions (Keppler et al., 2012; Schuerger et al., 2011, 2012; Shkrob et al., 2010; Stoker and Bullock, 1997). We plan to couple the MOMIE simulation setup with a trace gas analyzer for our next studies.

Furthermore, using the same strategy described here for glycine, we plan to unveil the quantitative and qualitative chemical evolution of other organic molecules that could have been abundant on Mars (either produced on Mars or brought from meteoritic falls).

In addition to UV photons, other environmental conditions likely to induce the evolution of organics on Mars are solar or galactic cosmic rays (Gerakines et al., 2012; Kminek and Bada, 2006) and oxidants, mainly hydrogen peroxide (Encrenaz et al., 2012; Zent and McKay, 1994). While the former acts within 100 millions of year timescale (Gerakines et al., 2012; Kminek and Bada, 2006), the kinetics of the latter is less constrained by existing literature (McDonald et al., 1998), and they are likely to process organic matter deeper into the soil than the ultraviolet

photons (from few to possibly hundred of meters) (Davila et al., 2008; Zent, 1998). Next studies with the MOMIE simulation setup will also focus on the evolution of organic molecules submitted to oxidation processes. Sample deposits consisting of organic molecules embedded in their mineral matrixes can be submitted to UV photons, or to hydrogen peroxide inside the MOMIE reactor. Such samples will likely undergo oxidation processes via electron exchange and/or generation of reactive species via adsorbed water or H_2O_2 on the mineral surface (Garry et al., 2006). Simulating the evolution of organic molecules in their mineral environment will help to precise the timescale of their evolution in representative environmental conditions of the surface of Mars.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French National Program of Planetology (PNP), the Pierre Simon Laplace Institute (IPSL), and the Institut Universitaire de France (IUF). We also thank Nicolas Fray and Hervé Cottin for fruitful discussions, and an anonymous reviewer for his helpful comments.

References

- Barbier, B., Chabin, A., Chaput, D., Brack, A., 1998. Photochemical processing of amino acids in Earth orbit. *Planetary and Space Science* 46, 391–398.
- Basso, A., Sinigoi, L., Gardossi, L., Flitsch, S., 2009. Effect of microwave radiation on enzymatic and chemical peptide bond synthesis on solid phase. *International Journal of Peptide* 2009, 1–4.
- Benner, S.A., Devine, K.G., Matveeva, L.N., Powell, D.H., 2000. From the cover: the missing organic molecules on Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97, 2425–2430.
- Biemann, K., 1979. The implications and limitations of the findings of the Viking organic analysis experiment. *Journal of Molecular Evolution* 14, 65–70.
- Biemann, K., 2007. On the ability of the Viking gas chromatograph-mass spectrometer to detect organic matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104, 10310–10313.
- Biemann, K., Bada, J.L., 2011. Comment on “Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars” by Rafael Navarro-González et al. *Journal of Geophysical Research* 116, E12001.
- Biemann, K., Lavoie, J.M., 1979. Some final conclusions and supporting experiments related to the search for organic compounds on the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* 84, 8385–8390.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Simmonds, P.G., 1976. Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science* 194, 72–76.
- Boillot, F., Chabin, A., Buré, C., Venet, M., Belsky, A., Bertrand-Urbaniak, M., Delmas, A., Brack, A., Barbier, B., 2002. The Perseus exobiology mission on MIR behaviour of amino acids and peptides in Earth orbit. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32, 359–385.
- Botta, O., Bada, J.L., 2002. Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* 23, 411–467.
- Boynton, W.V., Ming, D.W., Kounaves, S.P., Young, S.M.M., Arvidson, R.E., Hecht, M.H., Hoffman, J., Niles, P.B., Hamara, D.K., Quinn, R.C., Smith, P.H., Sutter, B., Catling, D.C., Morris, R.V., 2009. Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. *Science* 325, 61–64.
- Buch, A., Glavin, D., Sternberg, R., Szopa, C., Rodier, C., Navarro-Gonzalez, R., Raulin, F., Cabane, M., Mahaffy, P., 2006. A new extraction technique for *in situ* analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry. *Planetary and Space Science* 54, 1592–1599.
- Bullock, M.A., Stoker, C.R., McKay, C.P., Zent, A.P., 1994. A coupled soil-atmosphere model of H_2O_2 on Mars. *Icarus* 107, 142–154.
- Chernobai, G., Chesalov, Y.A., Burgina, E., Drebuschak, T., Boldyreva, E., 2007. Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. I. Glycine. *Journal of Structural Chemistry* 48, 332–339.
- Cockell, C.S., Andradý, A.L., 1999. The Martian and extraterrestrial UV radiation environment. Biological and closed-loop ecosystem considerations. *Acta Astronautica* 44, 53–62.
- Cockell, C.S., Catling, D.C., Davis, W.L., Snook, K., Kepner, R.L., Lee, P., McKay, C.P., 2000. The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. *Icarus* 146, 343–359, doi: 10.1006/icar.2000.6393.
- Cockell, C.S., Raven, J.A., 2004. Zones of photosynthetic potential on Mars and the early Earth. *Icarus* 169, 300–310, doi: 10.1016/j.icarus.2003.1012.1024.
- Córdoba-Jabonero, C., Zorzano, M.-P., Selsis, F., Patel, M.R., Cockell, C.S., 2005. Radiative habitable zones in martian polar environments. *Icarus* 175, 360–371.
- Cyriac, J., Pradeep, T., 2005. Structural transformation in formic acid on ultra cold ice surfaces. *Chemical Physics Letters* 402, 116–120.
- Dartnell, L.R., Desorgher, L., Ward, J.M., Coates, A.J., 2007. Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: implications for astrobiology. *Geophysical Research Letters*, 34.
- Davila, A.F., Fairen, A.G., Gago-Duport, L., Stoker, C., Amils, R., Bonaccorsi, R., Zavaleta, J., Lim, D.S., Schulze-Makuch, D., McKay, C.P., 2008. Subsurface formation of oxidants on Mars and implications for the preservation of organic biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 456–463, doi: 10.1016/j.epsl.2008.1005.1015.
- Ehrenfreund, P., Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 2001. The photostability of amino acids in space. *Astrophysics Journal*, 195.
- Encrenaz, T., Greathouse, T.K., Lefèvre, F., Atreya, S.K., 2012. Hydrogen peroxide on Mars: observations, interpretation and future plans. *Planetary and Space Science* 68, 3–17.
- Fischer, G., Cao, X., Cox, N., Francis, M., 2005. The FT-IR spectra of glycine and glycylglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices. *Chemical Physics* 313, 39–49.
- Flynn, G.J., 1996. The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth, Moon, and Planets* 71, 469–474.
- France, J.L., King, M.D., MacArthur, A., 2010. A photohabitable zone in the martian snowpack? A laboratory and radiative-transfer study of dusty water-ice snow. *Icarus* 207, 133–139.
- Gademmann, M., Vollmar, D., Signorelli, R., 2007. Infrared spectroscopy of acetic acid and formic acid aerosols: pure and compound acid/ice particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 4535–4544.
- Gao, Q., Leung, K., 2005. Thermal evolution of acetic acid nanodeposits over 123–180 K on noncrystalline ice and polycrystalline ice studied by FTIR reflection-absorption spectroscopy: hydrogen-bonding interactions in acetic acid and between acetic acid and ice. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 13263–13271.
- Garry, J.R.C., Ten Kate, I.L., Martins, Z., Nornberg, P., Ehrenfreund, P., 2006. Analysis and survival of amino acids in Martian regolith analogs. *Meteoritics & Planetary Science* 41, 391–405.
- Gerakines, P.A., Hudson, R.L., Moore, M.H., Bell, J.L., 2012. *In-situ* measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140 K. *Icarus*.
- Gontareva, N.B., Kuzicheva, E.A., Shelegedin, V.N., 2009. Synthesis and characterization of peptides after high-energy impact on the icy matrix: preliminary step for further UV-induced formation. *Planetary and Space Science* 57, 441–445.
- Guan, Y.Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F., Chaput, D., Raulin, F., Cottin, H., 2010. UVolution: compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planetary and Space Science* 58, 1327–1346.
- Hintze, P.E., Buhler, C.R., Schuerger, A.C., Calle, L.M., Calle, C.I., 2010. Alteration of five organic compounds by glow discharge plasma and UV light under simulated Mars conditions. *Icarus* 208, 749–757.
- House, J.E., 2007. *Principles of Chemical Kinetics*. Elsevier Science.
- Johnson, A.P., Pratt, L.M., 2010. Metal-catalyzed degradation and racemization of amino acids in iron sulfate brines under simulated martian surface conditions. *Icarus* 207, 124–132.
- Johnson, P.V., Hodyss, R., Chernow, V.F., Lipscomb, D.M., Goguen, J.D., 2012. Ultraviolet photolysis of amino acids on the surface of icy solar system bodies. *Icarus* 221, 800–805.
- Kaneko, T., Tanaka, M., Narita, S., Kitada, T., Matsui, T., Nakagawa, K., Agui, A., Fujii, K., Yokoyama, A., 2005. Chemical evolution of amino acid induced by soft X-ray with synchrotron radiation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 144–147, 291–294.
- Keppler, F., Viganò, I., McLeod, A., Ott, U., Früchtl, M., Röckmann, T., 2012. Ultraviolet-radiation-induced methane emissions from meteorites and the Martian atmosphere. *Nature* 486, 93–96.
- Kieffer, H.H., Jakosky, B.M., Snyder, C.W., 1992. The planet Mars—from antiquity to the present. *Mars* 1, 1–33.
- Kminek, G., Bada, J.L., 2006. The effect of ionizing radiation on the preservation of amino acids on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 245, 1–5.
- Kuhn, W.R., Atreya, S.K., 1979. Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution* 14, 57–64.
- Lee, S., Julian, R.R., Valentine, S.J., Reilly, J.P., Clemmer, D.E., 2012. Biomolecular condensation via ultraviolet excitation *in vacuo*. *International Journal of Mass Spectrometry* 316–318, 6–11.
- Lee, S., Valentine, S.J., Reilly, J.P., Clemmer, D.E., 2011. Controlled formation of peptide bonds in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society* 133, 15834–15837.
- Liu, Z., Zhong, L., Ying, P., Feng, Z., Li, C., 2008. Crystallization of metastable [beta] glycine from gas phase via the sublimation of [alpha] or [gamma] form in vacuum. *Biophysical Chemistry* 132, 18–22.
- Mahaffy, P., Webster, C., Cabane, M., Conrad, P., Coll, P., Atreya, S., Arvey, R., Barciniak, M., Benna, M., Bleacher, L., Brinckerhoff, W., Eigenbrode, J., Carignan, D., Cascia, M., Chalmers, R., Dworkin, J., Errigo, T., Everson, P., Franz, H., Farley, R., Feng, S., Frazier, G., Freissinet, G., Glavin, D., Harpold, D., Hawk, D., Holmes, V., Johnson, C., Jones, A., Jordan, P., Kellogg, J., Lewis, J., Lyness, E., Malespin, C., Martin, D., Maurer, J., McAdam, A., McLennan, D., Nolan, T., Noriega, M., Pavlov, A., Prats, B., Raean, E., Sheinman, O., Sheppard, D., Smith, J., Stern, J., Tan, F., Trainer, M., Ming, D., Morris, R., Jones, J., Gundersen, C., Steele, A., Wray, J., Botta, O., Leshin, L., Owen, T., Battel, S., Jakosky, B., Manning, H., Squyres, S., Navarro-Gonzalez, R., McKay, C., Raulin, F., Sternberg, R., Buch, A., Sorensen, P., Kline-Schoder, R., Coscia, D., Szopa, C., Teinturier, S., Baffes, C., Feldman, J., Flesch, G., Forouhar, S., Garcia, R., Keymeulen, D., Woodward, S., Block, B., Arnett, K., Miller, R., Edmonson, C., Gorevan, S., Mumm, E., 2012. The sample analysis at Mars investigation and instrument suite. *Space Science Reviews* 170, 401–478.

- McDonald, G.D., de Vanssay, E., Buckley, J.R., 1998. Oxidation of organic macromolecules by hydrogen peroxide: implications for stability of biomarkers on Mars. *Icarus* 132, 170–175.
- Molina-Cuberos, G.J., Stumppner, W., Lammer, H., Kömle, N.I., O'Brien, K., 2001. Cosmic ray and UV radiation models on the ancient Martian surface. *Icarus* 154, 216–222.
- Moore, J., Smith, P., Tanner, R., Schuerger, A., Venkateswaran, K., 2007. The shielding effect of small-scale martian surface geometry on ultraviolet flux. *Icarus* 192, 417–433.
- Moore, J.E., Schuerger, A.C., 2012. UV degradation of accreted organics on Mars: IDP longevity, surface reservoir of organics, and relevance to the detection of methane in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 117, E08008.
- Munoz Caro, G., Schutte, W., 2003. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: new infrared spectroscopic results. *Astronomy and Astrophysics* 412, 121–132.
- Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K.F., Rosa, J.D.L., Iniguez, E., Molina, P., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R., McKay, C.P., 2006. The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America* 103, 16089–16094.
- Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A.C., McKay, C.P., 2010. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at mid-latitudes on Mars. *Journal of Geophysical Research* 115, E12010.
- Navarro-Gonzalez, R., Vargas, E., Guadalupe De la rosa, J., Raga, A.C., McKay, C.P., 2011. Correction to "Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars". *Journal of Geophysical Research*.
- Noblet, A., Stalport, F., Guan, Y.Y., Poch, O., Coll, P., Szopa, C., Cloix, M., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., 2012. The PROCESS experiment: amino and carboxylic acids under Mars-like surface UV radiation conditions in low-Earth orbit. *Astrobiology* 12, 436–444.
- Oro, J., Holzer, G., 1979. The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated Martian conditions. *Journal of Molecular Evolution* 14, 153–160.
- Patel, M., Bérces, A., Keregyarto, T., Ronto, G., Lammer, H., Zarnecki, J., 2004. Annual solar UV exposure and biological effective dose rates on the Martian surface. *Advances in Space Research* 33, 1247–1252.
- Patel, M.R., Bérces, A., Kolb, C., Lammer, H., Rettberg, P., Zarnecki, J.C., Selsis, F., 2003. Seasonal and diurnal variations in Martian surface ultraviolet irradiation: biological and chemical implications for the Martian regolith. *International Journal of Astrobiology* 2, 21–34.
- Patel, M.R., Zarnecki, J.C., Catling, D.C., 2002. Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science* 50, 915–927.
- Pilling, S., Mendes, L.A.V., Bordalo, V., Guaman, C.F.M., Ponciano, C.R., da Silva, E.F., 2012. The influence of crystallinity degree on the glycine decomposition induced by 1 MeV proton bombardment in space analog conditions. *Astrobiology* 13, 79–91.
- Quinn, R.C., Zent, A.P., 1999. Peroxide-modified titanium dioxide: a chemical analog of putative Martian soil oxidants. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29, 59–72.
- Rontó, G., Bérces, A., Lammer, H., Cockell, C.S., Molina-Cuberos, G.J., Patel, M.R., Selsis, F., 2003. Solar UV irradiation conditions on the surface of Mars. *Photochemistry and Photobiology* 77, 34–40.
- Rosado, M.T., Duarte, M.L.T.S., Fausto, R., 1998. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. *Vibrational Spectroscopy* 16, 35–54.
- Schuerger, A.C., Clausen, C., Britt, D., 2011. Methane evolution from UV-irradiated spacecraft materials under simulated martian conditions: implications for the Mars Science Laboratory (MSL) mission. *Icarus* 213, 393–403.
- Schuerger, A.C., Fajardo-Cavazos, P., Clausen, C.A., Moore, J.E., Smith, P.H., Nicholson, W.L., 2008. Slow degradation of ATP in simulated martian environments suggests long residence times for the biosignature molecule on spacecraft surfaces on Mars. *Icarus* 194, 86–100.
- Schuerger, A.C., Mancinelli, R.L., Kern, R.G., Rothschild, L.J., McKay, C.P., 2003. Survival of endospores of *Bacillus subtilis* on spacecraft surfaces under simulated martian environments: implications for the forward contamination of Mars. *Icarus* 165, 253–276.
- Schuerger, A.C., Moore, J.E., Clausen, C.A., Barlow, N.G., Britt, D.T., 2012. Methane from UV-irradiated carbonaceous chondrites under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* 117, E08007.
- Shkrob, I.A., Chmerisov, S.D., Marin, T.W., 2010. Photocatalytic decomposition of carboxylated molecules on light-exposed Martian regolith and its relation to methane production on Mars. *Astrobiology* 10, 425–436.
- Simakov, M., Kuzicheva, E., Dodonova, N.Y., Antropov, A., 1997. Formation of oligopeptides on the surface of small bodies in solar system by cosmic radiation. *Advances in Space Research* 19, 1063–1066.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., 2008. Search for organic molecules at the Mars surface: the "Martian organic material irradiation and evolution" (MOMIE) project. *Advances in Space Research* 42, 2014–2018, doi:10.1016/j.asr.2007.2007.2004.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., 2009. Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface radiation conditions. *Astrobiology* 9, 543–549.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., Cottin, H., 2010. UVolution, a photochemistry experiment in low Earth orbit: investigation of the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions. *Astrobiology* 10, 449–461.
- Stievano, L., Tielens, F., Lopes, I., Folliet, N., Gervais, C., Costa, D., Lambert, J.F., 2010. Density functional theory modeling and calculation of NMR parameters: an *ab initio* study of the polymorphs of bulk glycine. *Crystal Growth and Design* 10, 3657–3667.
- Stoker, C.R., Bullock, M.A., 1997. Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* 102, 10881–10888.
- Ten Kate, I.L., 2010. Organics on Mars? *Astrobiology* 10, 589–603.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Foing, B., Ehrenfreund, P., 2006. The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science* 54, 296–302.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B., Ehrenfreund, P., 2005. Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 1185–1193.
- Uvdal, K., Bodó, P., Ihs, A., Liedberg, B., Salaneck, W.R., 1990. X-ray photoelectron and infrared spectroscopy of glycine adsorbed upon copper. *Journal of Colloid and Interface Science* 140, 207–216.
- Wang, W., Yuan, H., Wang, X., Yu, Z., 2007. keV ion irradiation assisted prebiotic synthesis of oligopeptide in the solar system. *Advances in Space Research* 40, 1641–1645.
- Zent, A.P., 1998. On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *Journal of Geophysical Research* 103, 31491–31498.
- Zent, A.P., McKay, C.P., 1994. The chemical reactivity of the Martian soil and implications for future missions. *Icarus* 108, 146–157.

The PROCESS Experiment: Amino and Carboxylic Acids Under Mars-Like Surface UV Radiation Conditions in Low-Earth Orbit

Audrey Noblet,¹ Fabien Stalport,¹ Yuan Yong Guan,¹ Olivier Poch,¹ Patrice Coll,¹ Cyril Szopa,² Mégane Cloix,¹ Frédérique Macari,¹ Francois Raulin,¹ Didier Chaput,³ and Hervé Cottin¹

Abstract

The search for organic molecules at the surface of Mars is a top priority of the next Mars exploration space missions: Mars Science Laboratory (NASA) and ExoMars (ESA). The detection of organic matter could provide information about the presence of a prebiotic chemistry or even biological activity on this planet. Therefore, a key step in interpretation of future data collected by these missions is to understand the preservation of organic matter in the martian environment. Several laboratory experiments have been devoted to quantifying and qualifying the evolution of organic molecules under simulated environmental conditions of Mars. However, these laboratory simulations are limited, and one major constraint is the reproduction of the UV spectrum that reaches the surface of Mars. As part of the PROCESS experiment of the European EXPOSE-E mission on board the International Space Station, a study was performed on the photodegradation of organics under filtered extraterrestrial solar electromagnetic radiation that mimics Mars-like surface UV radiation conditions. Glycine, serine, phthalic acid, phthalic acid in the presence of a mineral phase, and mellitic acid were exposed to these conditions for 1.5 years, and their evolution was determined by Fourier transform infrared spectroscopy after their retrieval. The results were compared with data from laboratory experiments. A 1.5-year exposure to Mars-like surface UV radiation conditions in space resulted in complete degradation of the organic compounds. Half-lives between 50 and 150 h for martian surface conditions were calculated from both laboratory and low-Earth orbit experiments. The results highlight that none of those organics are stable under low-Earth orbit solar UV radiation conditions. Key Words: Mars—Astrobiology—Organic matter—Low-Earth orbit—UV radiation—EXPOSE. *Astrobiology* 12, 436–444.

1. Introduction

SINCE THE FIRST orbital observations of the surface of Mars by the Mariner 4 probe, evidence of the past presence of large expanses of liquid water at the surface of the planet have been discovered (Mangold *et al.*, 2004; Squyres *et al.*, 2004; Poulet *et al.*, 2005; Carter *et al.*, 2010). Some observations suggest that liquid water (a supposed key condition for prebiotic chemistry and the emergence of life) was stable and widespread at the surface of Mars during the first 500 million years of the planet's history (Bibring *et al.*, 2006). As a consequence, Mars is today an object of primary interest for astrobiology in that indications of a prebiotic chemistry, or even biological activity, could be found on the planet. Moreover,

about half the surface of the planet is older than 3.8 billion years because of the absence of global plate tectonics. Therefore, past mineral or organic records of prebiotic chemistry or biological activity could be preserved, and their detection is one of the major objectives of the current Mars Exploration Program (Arvidson, 2000; Morrison, 2001; Hoehler and Westall, 2010).

The search for organic molecules at the surface of Mars started in the 1970s. The *in situ* Viking exploration mission reached the surface of the planet with instruments devoted to the detection of extant biological activity and the search for organic matter in regolith samples. However, no organic matter and no biological activity were unambiguously detected with the Viking instrumentation (Biemann, 1979). At

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France.

²UPMC Université Paris 06, Université de Versailles Saint-Quentin, CNRS/INSU, LATMOS-IPSL, Paris, France.

³Centre National d'Études Spatiales, Toulouse, France.

that time, the nondetection of organic molecules was considered surprising, even in light of the fact that it is possible that endogenous organic compounds present on Mars for millions of years are not detectable due to burial and degradation processes. Indeed, the interplanetary medium is still an active exogenous source of organic matter (Cottin *et al.*, 1999; Botta and Bada, 2002; Elsila *et al.*, 2009; Schmitt-Kopplin *et al.*, 2010), and it follows that this exogenous organic matter should have been detected by the Viking instruments. Today, two main hypotheses attempt to explain the Viking results: (i) the gas chromatograph–mass spectrometer (GC-MS) instrument would not have been ideally suited to detect low levels of organics in the samples collected by Viking (Navarro-González *et al.*, 2006, 2010) and (ii) organics were effectively absent from the samples collected because of chemical processes that occur at the surface of the planet and lead to the degradation of these molecules (Stoker and Bullock, 1997; Benner *et al.*, 2000; Ten Kate *et al.*, 2006; Stalport *et al.*, 2009, 2010a). Furthermore, it is also important to note that the Viking landers sampled martian soils from two very localized locations. After 40 years, debate with regard to results of the Viking mission is ongoing. The search for organic matter at the surface of Mars, however, began anew with the Mars Science Laboratory 2011 (NASA) and the ExoMars 2018 (ESA) missions. On board these two space probes instruments such as Sample Analysis at Mars (SAM) have the capacity to detect very low levels of organics (Cabané *et al.*, 2004). Also, a new set of laboratory studies, developed within the Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE) program, that support these ambitious space programs is devoted to evaluation of the behavior of organic compounds under simulated martian surface environmental conditions (Stalport *et al.*, 2008, 2009, 2010a). The major goals of these studies are (i) the identification of the nature of organic molecules that could be stable or metastable at the surface of Mars, (ii) the assessment of the ability to detect them by *in situ* instrumentation, and (iii) the quantification of their abundance at the surface of the planet.

An assessment of the current martian surface environmental conditions reveals that several processes could be involved in the evolution of organic matter. Among these processes, UV radiation can be particularly efficient. Numerical models predict that the surface of Mars is exposed to an energetic UV flux in the 190–400 nm range (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell *et al.*, 2000; Patel *et al.*, 2002). Laboratory experiments have been developed to mimic such radiation conditions and evaluate their impact on organic materials likely to be present at the martian surface (Stoker and Bullock, 1997; Gontareva, 2005; Ten Kate *et al.*, 2005, 2006; Stalport *et al.*, 2008, 2009; Shkrob *et al.*, 2010). Those studies highlighted the degradation of most of the organic molecules. However, it is currently impossible to faithfully simulate the solar UV spectrum and flux in standard laboratory conditions. A good reproducibility of this parameter is very important in order to estimate the kinetic constants (lifetime, photolysis rate constant) for each organic compound. These kinetic constants are themselves essential to model the concentration of organic matter on Mars as a function of the depth, latitude, longitude, geological period, and so on. Therefore, we developed complementary experiments to support laboratory experiments and allow the exposure of samples to the solar spectrum in low-Earth orbit (LEO). This work has been initiated with the UVolution experiment. This experiment

was contained in an ESA Biopan facility outside a Foton automated capsule in 2007 (Guan *et al.*, 2010; Stalport *et al.*, 2010a, 2010b). Another similar LEO study that is the topic of this paper, the PROCESS experiment, was part of ESA's EXPOSE-E mission and was installed outside the European Columbus module of the International Space Station (ISS) from February 2008 to August 2009. This experiment was led by the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques; the Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales; and the Centre de Biophysique Moléculaire; and it was supported by the European and French space agencies (ESA and CNES). The PROCESS samples consist of a set of organic compounds related to cometary or martian environments. This article presents the impact of UV radiation on these organic molecules.

2. Materials and Methods

The PROCESS experiment was part of the science payload of the European EXPOSE-E exposure facility (Fig. 1), which was attached to the outside balcony of ESA's Columbus module of the ISS for 1.5 years (Rabbow *et al.*, 2012). A detailed description of the whole PROCESS experiment and its accommodation in the EXPOSE-E facility is given by Cottin *et al.* (2012).

2.1. Test molecules

In this "Mars" portion of the PROCESS experiment, the stability of the amino acids glycine and serine and the carboxylic acids phthalic acid and mellitic acid were tested in space under Mars-like surface UV radiation conditions. Glycine is one of the most abundant amino acids detected in meteorites and comets (Botta and Bada, 2002; Elsila *et al.*, 2009), and its evolution under simulated martian conditions has already been studied in several laboratories (Ten Kate *et al.*, 2005, 2006; Stalport *et al.*, 2008). The occurrence of serine in meteorites is still uncertain, as it has not yet been detected above contamination levels (Brinton *et al.*, 1998). It is expected to be present on Mars, however.

Phthalic and mellitic acids are aromatic carboxylic acids that have been proposed to be present at the surface of Mars (Benner *et al.*, 2000). Laboratory studies have shown that the evolution of mellitic acid produces a radiotolerant organic compound identified as benzenhexacarboxylic acid–trianhydride (C₁₂O₉) (Stalport *et al.*, 2009). To study a possible photocatalytic interaction of phthalic acid with martian regolith (Shkrob *et al.*, 2010), this acid was also exposed together with JSC Mars-1, a mineralogical analogue of martian soil that is composed of volcanic ashes collected in Hawaii and exhibits similarities to some bright areas of Mars (Allen *et al.*, 1998).

2.2. Flight experiment hardware

For this "Mars" portion of the experiment PROCESS, closed exposure cells (12 mm diameter, 9.1 mm high) (Fig. 2) were used as described in Cottin *et al.* (2012). In brief, each cell was composed of two aluminum cylinders, which were placed in sample carriers that were situated one above the other. Samples in the upper carrier are exposed to UV radiation. Samples in the lower carrier are not exposed and function as dark controls. Each sample cylinder was covered

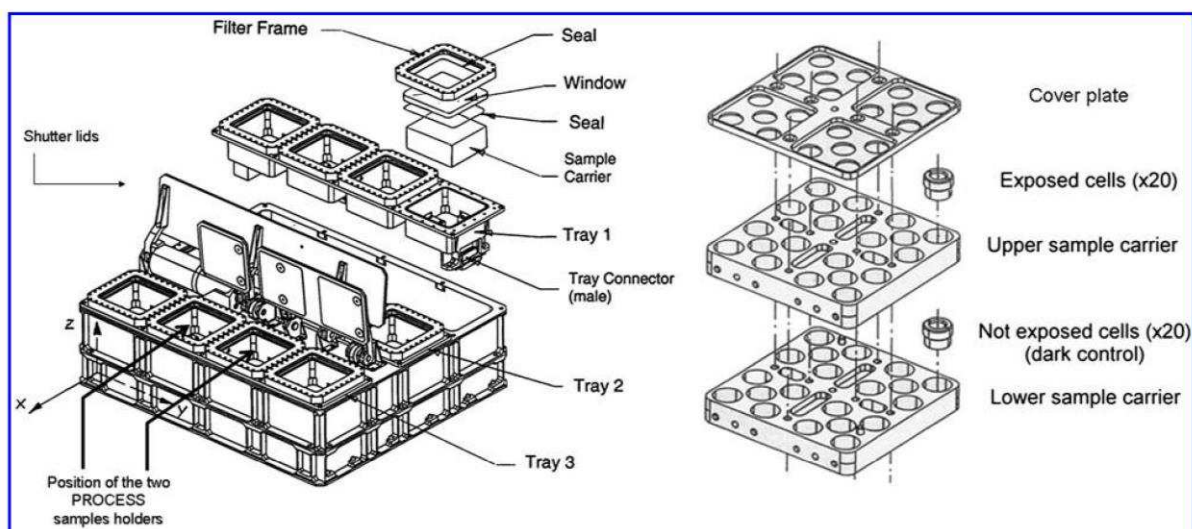


FIG. 1. Left: The EXPOSE facility ($480 \times 520 \times 327.5$ mm) is made of three experiment trays into which four square sample carriers ($77 \times 77 \times 26$ mm) are fitted (left). For PROCESS, two sample carriers were designed to receive 20 Sun-exposed cells and 20 not-exposed cells acting as flight dark control. Right: one of the 2 sample carriers. Pictures courtesy of Kayser-Threde GmbH.

by a quartz window at both ends. After the top cylinder was loaded with one sample on the inner side of the quartz window, the two cylinders were screwed together in an argon atmosphere (1.5 bar). To minimize leaks of the closed exposure cell, it was sealed with a Viton O-ring and an external epoxy structural adhesive layer on the screw thread (2216 B/A, Scotch-Weld). The quartz windows (fused silica) were chosen because this material is transparent in the 190–400 nm wavelength range and efficiently absorbs photons below 170 nm. The spectrum of the UV photons transmitted throughout such a window is close to that which reaches the surface of Mars (190–400 nm wavelength range) (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell *et al.*, 2000; Patel *et al.*, 2002). On the EXPOSE-E facility, each cell in the upper carrier that was exposed to solar UV radiation was associated with another

cell directly below it in the lower carrier that contained exactly the same content and was used as a flight dark control (Fig. 1). Some of the quartz windows delivered to us had optical defects, and preparation time for delivery to ESA did not allow for replacement of them. Those identified as defective were placed in the lower, unexposed carrier layers to minimize their impact on our results.

2.3. Loading of the exposure cells

The organic molecules were deposited as a homogeneous thin film on the quartz window (1 mm thick, 9 mm diameter) of each top cylinder by using a vacuum sublimation chamber (Guan *et al.*, 2010). The films were a few hundred nanometers thick as measured by interferometry (Cottin *et al.*, 2012). For

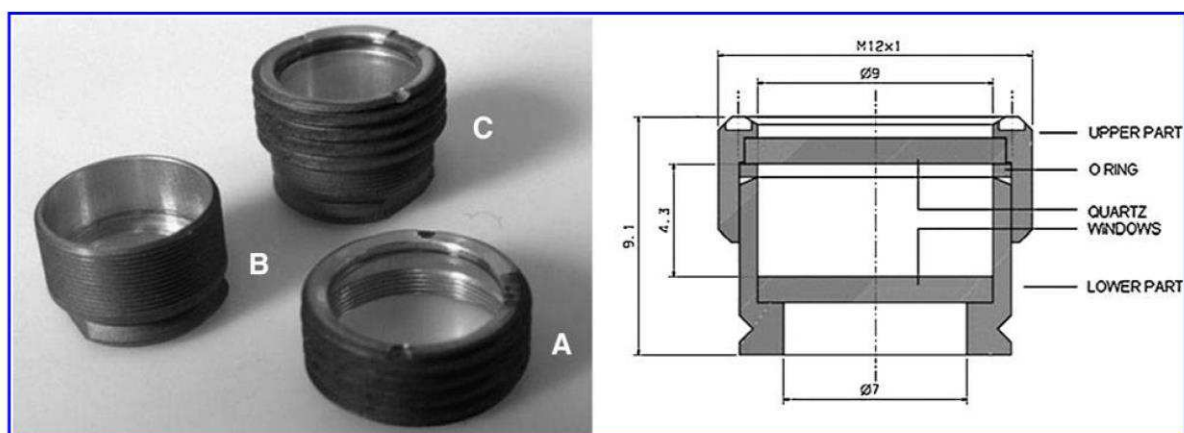


FIG. 2. Design of a closed cell. Two aluminum cylinders are screwed into each other: (A) Top; (B) bottom; (C) complete cell composed of a top (A) and a bottom (B). Two quartz windows are glued at both ends to allow the analysis of molecules inside the cell by spectroscopy. Sealing (relative to lab atmosphere or vacuum in space) is ensured by a Viton O-ring. Right picture courtesy of COMAT Aerospace.

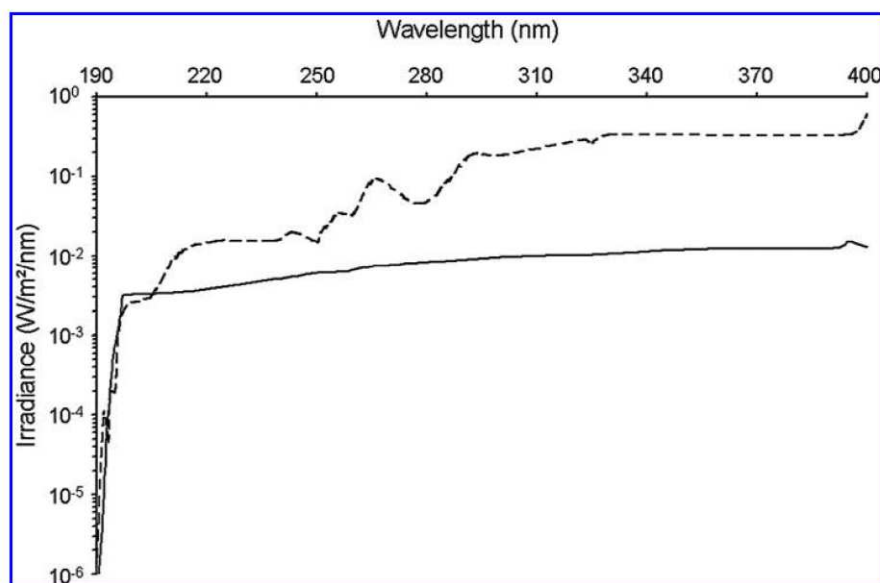


FIG. 3. UV spectrum of the xenon lamp (black line) compared to the solar UV spectrum on the martian surface predicted by Patel *et al.* (2002) at equatorial noontime (dotted line).

the phthalic acid-mineral combination, a stepwise approach was used. First, a mineral film was deposited on the quartz window as follows: the JSC Mars-1 soil was sieved, and the $<40\ \mu\text{m}$ fraction was collected and dispersed in ethanol; the suspension was deposited on the quartz window and then heated to 50°C to evaporate the ethanol. The mineral film was several hundred micrometers thick as measured by interferometry. The organic film was then deposited on the surface of the mineral phase by using the sublimation chamber. For each organic compound or compound-mineral combination, eight parallel samples (*i.e.*, eight cells) were produced.

2.4. Test parameters

The eight samples were split into four pairs:

- (i) Two “flight Sun-exposed” samples that were located in the upper sample carrier of the flight experiment (Fig. 1). After 1.5 years in space, these samples received a UV (200–400 nm) radiation fluence of $5.2 \times 10^5\ \text{kJ/m}^2 \pm 15\%$, as calculated from the ISS orbital parameters by the company RedShift (St Niklaas, Belgium) (Rabbow *et al.*, 2012). These samples also experienced other space environmental conditions such as cosmic radiation of a total dose of 295.6 mGy (Berger *et al.*, 2012; Dachev *et al.*, 2012) and temperature fluctuations between -21°C and $+61^\circ\text{C}$ (Rabbow *et al.*, 2012).
- (ii) Two “flight dark control” samples that were located in the lower sample carrier of the flight experiment (Fig. 1). These samples experienced the same environmental conditions as those that were flight Sun-exposed but no insolation.
- (iii) Two “ground thermal cycling” samples that were kept in the Planetary and Space Simulation Facility at the German Aerospace Center (DLR), Cologne, Germany, under low pressure (1.7×10^{-8} bar) and submitted to thermal cycles, which reproduced the recorded flight temperature (Rabbow *et al.*, 2012).

- (iv) Two “ground, constant temperature” samples that were kept at low pressure (1.7×10^{-8} bar) and constant temperature (5°C) at the DLR facilities for the entire duration of the mission.

2.5. Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution facility

To study in parallel the kinetics of evolution of organics under simulated martian conditions, a Mars simulation setup called the Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution (MOMIE) facility was developed as described by Stalport *et al.* (2009) to reproduce the UV radiation climate at the martian surface. A UV source (Xenon arc lamp, LOT-ORIEL) was used that released photons in the 190–400 nm wavelength range (Fig. 3). For this study, the organic molecules were deposited by vacuum sublimation on MgF_2 windows with transmission properties in the IR down to $1000\ \text{cm}^{-1}$.

2.6. Sample analyses

The samples were analyzed before and after the mission by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Perkin Elmer BXII spectrometer, resolution $4\ \text{cm}^{-1}$, eight scans, spectral domain $4000\text{--}2000\ \text{cm}^{-1}$) by direct transmission through the quartz window. The IR areas of the spectral feature’s peaks before and after the mission were compared to measure the photolysis efficiency.

In the laboratory studies in which MOMIE was used, IR spectra were measured with the same instrument through the MgF_2 windows (spectral domain $4000\text{--}1000\ \text{cm}^{-1}$) as a function of photolysis time, and the evolution of the photoprocessing was parameterized according to

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -J \cdot t \quad (1)$$

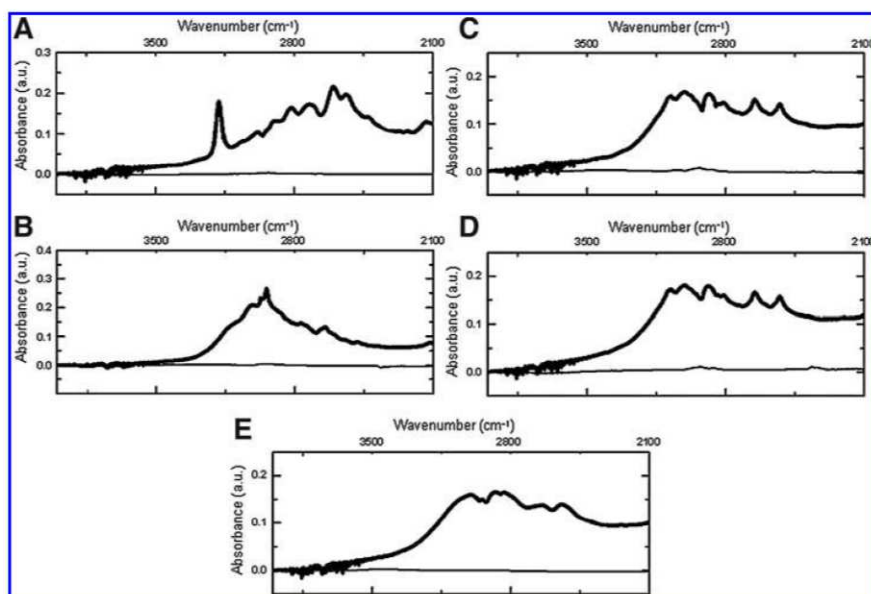


FIG. 4. IR spectra (in the 4000–2000 cm^{-1} wavelength range with a 4 cm^{-1} resolution) of a “flight Sun-exposed” sample before (bold) and after (fine) spaceflight; glycine (A); serine (B); phthalic acid (C); phthalic acid with JSC Mars-1 (D); mellitic acid (E) (a.u. = arbitrary units).

with $[A]$ the abundance A of the molecule, t the irradiation time, and J the photolysis rate ($[\text{time}]^{-1}$).

To study the gas phase after the mission, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC Varian CP 3800 and MS Varian Saturn 2200) was applied in addition to FTIR spectroscopy. First, each cell was immersed in dichloromethane (CH_2Cl_2) for 75 min to degrade the epoxy adhesive. The samples were then opened in a specific airtight device called an “analytic cell” (Cottin *et al.*, 2008, 2012). This analytical cell is interfaced to the GC-MS. Once a closed cell is opened inside the analytical cell, the gaseous samples are transferred to the GC injection loop and injected at 175°C in the splitless mode to maximize the quantity of gaseous species analyzed. The GC column was a Restek Q-plot capillary column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 10 \mu\text{m}$). This column is efficient for light hydrocarbons ($\text{C}_1\text{--C}_{12}$). The initial temperature of the column was 40°C . After 4 min at 40°C , the GC oven was ramped to 150°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The final temperature of the column was maintained at 150°C for 25 minutes. Pressure was set from 15 to 25 psi at $1.5 \text{ psi}/\text{min}$. Products were measured with a quadrupole MS ($14\text{--}200 \text{ m/z}$).

3. Results

3.1. Solid phase: Fourier transform infrared analysis by transmission

Fourier transform infrared spectra of the different test samples were taken at an interval of 4 years, either before the flight in July 2007 or after the mission and retrieval in July 2011. In Fig. 4, the IR spectra of the “flight Sun-exposed” samples are presented. After 4 years with 1.5 years in space, the spectral features of the initial sample had disappeared in all “flight Sun-exposed” samples, which indicates 0% recovery of the Sun-exposed samples after spaceflight (with the exception of one “flight Sun-exposed” glycine sample that showed 100% recovery, which means that this cell was not properly exposed to the Sun). In contrast, the percent re-

covery of most samples that were not directly exposed to extraterrestrial solar UV radiation (“flight dark control,” “ground thermal cycling,” and “ground constant temperature”) was 100% (data not shown). Exceptions were one “ground thermal cycling” glycine sample with 83% recovery and one “flight dark control” phthalic acid sample with 92% recovery. Both “flight dark control” samples of phthalic acid with JSC Mars-1 showed a reduced recovery (93% and 74%) as well as one “ground thermal cycling” sample of this organic-mineral combination (66%). By comparing the results of the “flight Sun-exposed” samples with those of the “flight dark control” samples and both ground controls, the 0% recovery of the “flight Sun-exposed” samples can only be interpreted by photodegradation of these samples. The only interpretation of these results is that a UV ($200\text{--}400 \text{ nm}$) radiation fluence of $5.2 \times 10^5 \text{ kJ}/\text{m}^2 \pm 15\%$ completely photolyzed all test samples.

The laboratory simulations by use of MOMIE provided supportive information about the evolution kinetics of the organic molecules used in this study. The photolysis of the four organics investigated follows a first-order decay, Eq. 1 (Fig. 5). From these curves, the half-lives of glycine, serine, phthalic acid, and mellitic acid under Mars-like UV radiation were determined (Table 1).

3.2. Gas phase: gas chromatography–mass spectrometry analysis

The gaseous components of the flight cells and the ground control cells were analyzed by GC-MS after exposure, retrieval, and completion of the IR spectroscopy. For all cells, in addition to the expected argon, the gases N_2 and CH_2Cl_2 were detected. In the gas phase of the “flight Sun-exposed” cells, the following hydrocarbons were measured: ethylene, ethane, propane, isobutane, and butane. These hydrocarbons were not found in the other cells, the “flight dark control,” or the “ground control” cells, except trace amounts of ethane

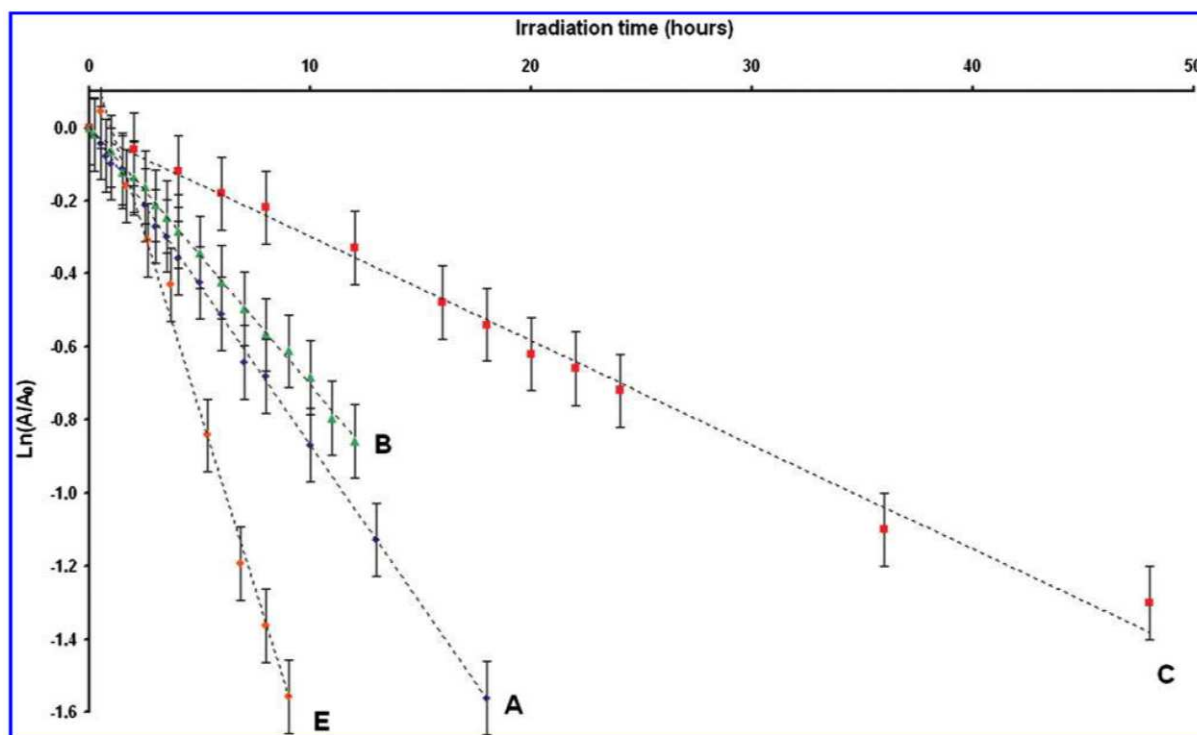


FIG. 5. Results of the photolysis rate of the organic targets from laboratory simulations (MOMIE). The natural logarithm of the normalized integrated absorbance ($\ln(A/A_0)$) is plotted against time for glycine (A), serine (B), phthalic acid (C), mellitic acid (E). The linear correlation for mellitic acid has been obtained from one band. Color images available online at www.liebertonline.com/ast

that were detected in one “flight dark control” cell of glycine and one of serine.

The presence of N_2 is the consequence of a leak during the injection of the samples into the GC-MS. The presence of CH_2Cl_2 (the solvent used to eliminate the epoxy adhesive) could be explained by its accumulation during the dissolution of the adhesive. The presence of CO_2 could be explained by a leak during the injection into the GC-MS, but it could as well be a product of photodegradation.

Results are somewhat puzzling because the same hydrocarbons were detected from cells containing different organic molecules, and the detected molecules were not typical photodegradation products of amino acids. Their gaseous products should have been mostly CO_2 and HCN (Ehrenfreund *et al.*, 2001) and not the hydrocarbons detected in this

study. An explanation for the appearance of those hydrocarbons could be the photodegradation of the exposure cells themselves. Laboratory simulation tests conducted with the MOMIE experiment on the different cell components (coating, Viton O-rings) showed that UV radiation of an empty cell filled with O-rings produced the same gaseous compounds as measured in the “flight Sun-exposed” cells. Additional products were pentane, cyclopentane, cyclohexane, hexane, benzene, and toluene. Quantitative aspects cannot be addressed in the AMINO closed cell since they suffer from non-negligible leaking over such a long-duration experiment: from 5% to 100% between the filling and the postflight analysis. As the evolution of the leaking over time is not known, the amount of gaseous photoproducts cannot be precisely estimated from the gas chromatography measurements. Therefore, it is unknown whether the products detected in the gas phase of the “flight Sun-exposed” cells came from the degradation of the sample cells themselves or from a combination of such a contamination and actual photoproducts of the exposed organic samples. For future space experiments, a new generation of extra-tight cells has been developed, which should overcome these limitations.

4. Discussion

It was the aim of this study to determine the evolution of the amino acids glycine and serine and the carboxylic acids phthalic acid and mellitic acid under Mars-like surface UV radiation conditions with the filtered extraterrestrial solar electromagnetic spectrum. The FTIR results show that the

TABLE 1. HALF-LIVES OF GLYCINE, SERINE, AND PHTHALIC ACID DETERMINED FROM MOMIE EXPERIMENTS AND CALCULATED FOR THE SAME RANGES OF UV RADIATION (200–400 nm) OCCURRING IN LEO AND ON THE SURFACE OF MARS

Molecule	Half-life MOMIE (h)	Calculated half-life in LEO (h)	Calculated half-life on the surface of Mars (h)
Glycine	7.9 ± 0.2	17.3 ± 0.5	51.3 ± 1.3
Serine	11.6 ± 1.7	25.4 ± 3.7	73.9 ± 10.8
Phthalic acid	23.3 ± 0.6	51.0 ± 1.3	148.3 ± 3.8

direct exposure to simulated martian UV radiation for 1.5 years led to the total photodegradation of these organics. The presence of a mineral phase (phthalic acid with JSC Mars-1) did not change the results.

Due to the complete photodegradation of the exposed samples, a quantitative discussion about their photolysis kinetics is limited to the estimation of half-life upper limits and comparison with Mars simulation studies conducted in the laboratory (MOMIE). The integrated flux in the wavelength region 200–260 nm is for the Sun 3.2 W/m^2 at 1 AU (Thuillier *et al.*, 2004), whereas it is $7 \pm 2 \text{ W/m}^2$ for the solar simulator of MOMIE. The half-lives calculated from our laboratory experiments (Fig. 5) and rescaled to LEO conditions are $(17.3 \pm 0.5) \text{ h}$, $(25.4 \pm 3.7) \text{ h}$, and $(51.0 \pm 1.3) \text{ h}$ for glycine, serine, and phthalic acid, respectively (Table 1). Half-life values for our samples exposed in LEO are $< 220 \text{ h}$ (upper limit considering a $< 1\%$ percent recovery and a first-order decay, Eq. 1). The two sets of data are consistent and show that the laboratory simulations with the MOMIE setup provide credible values of kinetic parameters for the evolution of organic matter.

On Mars, the integrated flux in the 200–260 nm wavelength range has been given as $1.1 \pm 0.2 \text{ W/m}^2$ (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell *et al.*, 2000; Patel *et al.*, 2002). Taking the MOMIE laboratory data (Fig. 5) and rescaling them to the martian conditions by cross calculation would give half-lives of glycine, serine, and phthalic acid on Mars of $(51.3 \pm 1.3) \text{ h}$, $(73.9 \pm 10.8) \text{ h}$, and $(148.3 \pm 3.8) \text{ h}$, respectively (Table 1). From these values, it is possible to estimate the amount of these organic compounds in the martian regolith over time. The accumulation of such organic molecules would be due to the difference between their production/intake rates, which have been estimated to be between $2.4 \times 10^7 \text{ g/year}$ (Benner *et al.*, 2000) and $2.4 \times 10^8 \text{ g/year}$ (Flynn, 1996), and the different pathways that may lead to their destruction, for example, by UV radiation. Assuming that the organic compounds were uniformly deposited at the surface of Mars and mixed with the regolith up to a depth of 1 cm [UV radiation is believed to penetrate only the first millimeter of the martian regolith, except in water ice, where the penetration would be several centimeters (Cockell and Raven, 2004)], and assuming only a few centimeters of the soil would be recycled by winds, then the maximal concentration of organics by weight would be less than 1 ppt (with a maximal repartition on the surface of Mars of about $3 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2$ and a density of the martian regolith of about 4 g/cm^3) (see also Stalport *et al.*, 2010a). These data will be implemented into a future model focused on the concentration of organic matter at the surface of Mars according to the regolith depth, latitude, longitude, and seasons. The goal of this model will be to predict which compounds at what level could be detected on Mars by an *in situ* mission and what their origin (biotic versus abiotic) might be.

Degradation photoproducts are certainly released in the gas phase (and by extrapolation in the martian atmosphere), but they cannot be securely dissociated from contamination produced by the sample cells themselves. Therefore it is not possible to derive from our analyses reaction mechanisms of the photolysis of our organic samples in the martian environment. Such limitations due to our hardware have been investigated and will be taken into account for future LEO experiments.

5. Conclusion

Organic molecules of astrobiological interest were exposed to space conditions, and especially solar UV photons, during the PROCESS LEO experiment. Some of the samples were selected to study the behavior and stability of organic molecules (glycine, serine, phthalic acid, mellitic acid) that may be present on Mars. Our data show that the targeted molecules are not photostable because they were totally destroyed after the long-duration exposure to solar UV radiation, which was much longer than the duration of the UVolution experiment on board the ESA Biopan facility in 2007 (Stalport *et al.*, 2010a). Laboratory experiments confirmed this result and provided crucial kinetic parameters to understand the preservation rates of organic matter at the surface of Mars.

Complementary experimental conditions, both in the laboratory and in LEO, are essential to understand the evolution of the samples. However, the experimental hardware for LEO experiments will have to be improved to eliminate the main limitations highlighted in this paper: (1) the contamination of the gas phase in the closed cells, (2) the low amount of data (limited amount of samples and replicates), (3) measurements only available before and after the experiment. Future experiments scheduled outside the International Space Station for late 2013 [such as Photochemistry on the Space Station (PSS) on the EXPOSE-R2 facility] will be prepared with a homogeneous and well-characterized new generation of closed cells, which will minimize leaks and contamination of results. Such new cells are currently under development and should be ready for the next experiments in which more space will be allocated such that more samples will be exposed (issue 2). A new next investigative step will be taken to address issue 3 with new generations of exposure instruments, which will include *in situ* diagnostics [O/OREO nanosatellite, OREOCube project for the ISS (Nicholson *et al.*, 2011)] and the VITRINE project by the Centre National d'Études Spatiales.

Acknowledgments

This program has been selected by ESA in the frame of the AO Life and Physical Sciences and Applied Research Projects 2004. This study was supported by the French Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and by the French Centre National d'Études Spatiales (CNES). It is based on observations with the PROCESS experiments on board EXPOSE-E. The authors would like to acknowledge the support of ESA (especially René Demets), CNES (especially Michel Viso for the human, financial, and technical support), French Program for Planetology (PNP), COMAT aerospace (Toulouse, France), and DLR Cologne (Elke Rabbow and Corinna Panitz). The authors would also like to acknowledge Gerda Horneck for helpful comments and help during the revision of the manuscript.

Author Disclosure Statement

No competing financial interests exist.

Abbreviations

DLR, Deutsches-Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (German Aerospace Center); FTIR, Fourier transform

infrared; GC, gas chromatograph; ISS, International Space Station; LEO, low-Earth orbit; MOMIE, Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution; MS, mass spectrometer.

References

- Allen, C.C., Morris, R.V., Jager, K.M., Golden, D.C., Lindstrom, D.J., Lindstrom, M.M., and Lockwood, J.P. (1998) Martian regolith simulant JSC Mars-1 [abstract 1690]. In *29th Lunar and Planetary Institute Science Conference*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Arvidson, R.E. (2000) Vision 2020: a proposed program of Mars exploration. In *Concepts and Approaches for Mars Exploration*, Lunar and Planetary Institute, Houston, p 6.
- Benner, S.A., Devine, K.G., Matveeva, L.N. and Powell, D.H. (2000) The missing organic molecules on Mars. *Proc Natl Acad Sci USA* 97:2425–2430.
- Berger, T., Hajek, M., Bilski, P., Körner, C., Vanhavere, F., and Reitz, G. (2012) Cosmic radiation exposure of biological test systems during the EXPOSE-E mission. *Astrobiology* 12:387–392.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., and Forget, F. (2006) Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science* 312:400–404.
- Biemann, K. (1979) The implications and limitations of the findings of the Viking organic analysis experiment. *J Mol Evol* 14:65–70.
- Botta, O. and Bada, J.L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* 23:411–467.
- Brinton, K.L.F., Engrand, C., Glavin, D.P., Bada, J.L., and Maurette, M. (1998) A search for extraterrestrial amino acids in carbonaceous Antarctic micrometeorites. *Orig Life Evol Biosph* 28:413–424.
- Cabane, M., Coll, P., Szopa, C., Israel, G., Raulin, F., Sternberg, R., Mahaffy, P., Person, A., Rodier, C., Navarro-Gonzalez, R., Niemann, H., Harpold, D., and Brinckerhoff, W. (2004) Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for “SAM” (Sample Analysis at Mars). *Adv Space Res* 33:2240–2245.
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P., and Murchie, S. (2010) Detection of hydrated silicates in crustal outcrops in the northern plains of Mars. *Science* 328:1682–1686.
- Cockell, C.S. and Raven, J.A. (2004) Zones of photosynthetic potential on Mars and the early Earth. *Icarus* 169:300–310.
- Cockell, C.S., Catling, D.C., Davis, W.L., Snook, K., Kepner, R.L., Lee, P., and McKay, C.P. (2000) The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. *Icarus* 146:343–359.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., and Raulin, F. (1999) Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planet Space Sci* 47:1141–1162.
- Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., Guan, Y.Y., Macari, F., Raulin, F., Rivron, C., Stalport, F., Szopa, C., Chaput, D., Vaso, M., Bertrand, M., Chabin, A., Thirkell, L., Westall, F., and Brack, A. (2008) Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan, and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments. *Adv Space Res* 42:2019–2035.
- Cottin, H., Guan, Y.Y., Noblet, A., Poch, O., Saiagh, K., Cloix, M., Macari, F., Jérôme, M., Coll, P., Raulin, F., Stalport, F., Szopa, C., Bertrand, M., Chabin, A., Westall, F., Chaput, D., Demets, R., and Brack, A. (2012) The PROCESS experiment: an astrochemistry laboratory for solid and gaseous organic samples in low-Earth orbit. *Astrobiology* 12:412–425.
- Dachev, T., Horneck, G., Häder, D.-P., Schuster, M., Richter, P., Lebert, M., and Demets, R. (2012) Time profile of cosmic radiation exposure during the EXPOSE-E mission: the R3DE instrument. *Astrobiology* 12:403–411.
- Ehrenfreund, P., Glavin, D.P., Botta, O., Cooper, G., and Bada, J.L. (2001) Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *Proc Natl Acad Sci USA* 98: 2138–2141.
- Elsila, J.E., Glavin, D.P., and Dworkin, J.P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteorit Planet Sci* 44:1323–1330.
- Flynn, G.J. (1996) The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth Moon Planets* 72:469–474.
- Gontareva, N.B. (2005) Photochemical stability of biomolecules in the experiments modelling martian surface conditions. *International Journal of Astrobiology* 4:93–96.
- Guan, Y.Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F.D.R., Chaput, D., Raulin, F.O., and Cottin, H. (2010) UVolution: compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planet Space Sci* 58:1327–1346.
- Hoehler, T.M. and Westall, F. (2010) Mars Exploration Program Analysis Group Goal One: determine if life ever arose on Mars. *Astrobiology* 10:859–867.
- Kuhn, W.R. and Atreya, S.K. (1979) Solar radiation incident on the martian surface. *J Mol Evol* 14:57–64.
- Mangold, N., Quantin, C., Ansan, V., Delacourt, C., and Allemand, P. (2004) Evidence for Precipitation on Mars from dendritic valleys in the Valles Marineris Area. *Science* 305: 78–81.
- Morrison, D. (2001) The NASA Astrobiology Program. *Astrobiology* 1:3–13.
- Navarro-González, R., Navarro, K.F., Rosa, J.D.L., Iniguez, E., Molina, P., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R., and McKay, C.P. (2006) The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proc Natl Acad Sci USA* 103:16089–16094.
- Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A.C., and McKay, C.P. (2010) Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *J Geophys Res* 115, doi:10.1029/2010JE003599.
- Nicholson, W.L., Ricco, A.J., Agasid, E., Beasley, C., Diaz-Aguado, M., Ehrenfreund, P., Friedericks, C., Ghassemieh, S., Henschke, M., Hines, J.W., Kitts, C., Luzzi, E., Ly, D., Mai, N., Mancinelli, R., McIntyre, M., Minelli, G., Neumann, M., Parra, M., Piccini, M., Rasay, R.M., Ricks, R., Santos, O., Schooley, A., Squires, D., Timucin, L., Yost, B., and Young, A. (2011) The O/OREOS mission: first science data from the Space Environment Survivability of Living Organisms (SESLO) payload. *Astrobiology* 11:951–958.
- Patel, M.R., Zarnacki, J.C., and Catling, D.C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planet Space Sci* 50:915–927.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., and Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature* 438:623–627.
- Rabbow, E., Rettberg, P., Barczyk, S., Bohmeier, M., Parpart, A., Panitz, C., Horneck, G., von Heise-Rotenburg, R., Hoppenbrouwers, T., Willnecker, R., Baglioni, P., Demets, R., Dettmann, J., and Reitz, G. (2012) EXPOSE-E: an ESA astrobiology mission 1.5 years in space. *Astrobiology* 12:374–386.
- Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R.G.D., Fekete, A., Kanawati, B., Harir, M., Gebefuegi, I., Eckel, G., and Hertkorn, N. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic

- matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc Natl Acad Sci USA* 107:2763–2768.
- Shkrob, I.A., Chemerisov, S.D., and Marin, T.W. (2010) Photocatalytic decomposition of carboxylated molecules on light-exposed martian regolith and its relation to methane production on Mars. *Astrobiology* 10:425–436.
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Bell, J.F., Brückner, J., Cabrol, N.A., Calvin, W., Carr, M.H., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crumpler, L., Des Marais, D.J., d'Uston, C., Economou, T., Farmer, J., Farrand, W., Folkner, W., Golombek, M., Gorevan, S., Grant, J.A., Greeley, R., Grotzinger, J., Haskin, L., Herkenhoff, K.E., Hviid, S., Johnson, J., Klingelhöfer, G., Knoll, A.H., Landis, G., Lemmon, M., Li, R., Madsen, M.B., Malin, M.C., McLennan, S.M., McSween, H.Y., Ming, D.W., Moersch, J., Morris, R.V., Parker, T., Rice, J.W., Richter, L., Rieder, R., Sims, M., Smith, M., Smith, P., Soderblom, L.A., Sullivan, R., Wänke, H., Wdowiak, T., Wolff, M., and Yen, A. (2004) The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars. *Science* 306:1698–1703.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., and Raulin, F. (2008) Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project. *Adv Space Res* 42:2014–2018.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Cottin, H., and Raulin, F. (2009) Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface ultraviolet radiation conditions. *Astrobiology* 9:543–549.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., and Cottin, H. (2010a) UVolution, a photochemistry experiment in low-Earth orbit: investigation of the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions. *Astrobiology* 10:449–461.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Audrey, N., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Person, A., Chaput, D., Raulin, F., and Cottin, H. (2010b) UVolution, a photochemistry experiment in low earth orbit: investigation of the photostability of carbonates exposed to martian-like UV radiation conditions. *Planet Space Sci* 58:1617–1624.
- Stoker, C.R. and Bullock, M.A. (1997) Organic degradation under simulated martian conditions. *J Geophys Res* 102:10881–10888.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B., and Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the martian surface. *Meteorit Planet Sci* 40:1185–1193.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Foing, B., and Ehrenfreund, P. (2006) The effects of martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planet Space Sci* 54:296–302.
- Thuillier, G., Floyd, L., Woods, T.N., Cebula, R., Hilsenrath, E., Hersé, M., and Labs, D. (2004) Solar irradiance reference spectra for two solar active levels. *Adv Space Res* 34:256–261.

Address correspondence to:

Fabien Stalport

LISA

Universités Paris Est Créteil and Paris Diderot

CNRS

Institut Pierre Simon Laplace

UMR 7583

61 avenue du Général de Gaulle

94010 Créteil cedex

France

E-mail: fabien.stalport@lisa.u-pec.fr

Submitted 21 October 2011

Accepted 7 May 2012

ASTROBIOLOGY
Volume 12, Number 5, 2012
© Mary Ann Liebert, Inc.
DOI: 10.1089/ast.2011.0773

The PROCESS Experiment: An Astrochemistry Laboratory for Solid and Gaseous Organic Samples in Low-Earth Orbit

Hervé Cottin,¹ Yuan Yong Guan,¹ Audrey Noblet,¹ Olivier Poch,¹ Kafila Saiagh,¹ Mégane Cloix,¹
Frédérique Macari,¹ Murielle Jérôme,¹ Patrice Coll,¹ François Raulin,¹ Fabien Stalport,¹ Cyril Szopa,²
Marylène Bertrand,³ Annie Chabin,³ Frances Westall,³ Didier Chaput,⁴ René Demets,⁵ and André Brack³

Abstract

The PROCESS (PRebiotic Organic ChEmistry on the Space Station) experiment was part of the EXPOSE-E payload outside the European Columbus module of the International Space Station from February 2008 to August 2009. During this interval, organic samples were exposed to space conditions to simulate their evolution in various astrophysical environments. The samples used represent organic species related to the evolution of organic matter on the small bodies of the Solar System (carbonaceous asteroids and comets), the photolysis of methane in the atmosphere of Titan, and the search for organic matter at the surface of Mars. This paper describes the hardware developed for this experiment as well as the results for the glycine solid-phase samples and the gas-phase samples that were used with regard to the atmosphere of Titan. Lessons learned from this experiment are also presented for future low-Earth orbit astrochemistry investigations. Key Words: Astrochemistry—Astrobiology—Low-Earth orbit—EXPOSE—Photochemistry—Hardware. Astrobiology 12, 412–425.

1. Introduction

THE EARTH'S ORBIT is subjected to radiation from the Sun and galactic cosmic rays. Cosmic radiation that enters the Solar System consists of protons, electrons, α -particles, and heavy ions. Solar particle radiation is emitted as solar wind during chromospheric eruptions and is made of up to 95% protons, α -particles, and heavy ions. Protons and electrons do not reach Earth because they are trapped by the geomagnetic field. The solar electromagnetic radiation above Earth's atmosphere is composed of 46% IR radiation, 46% visible light, and only 8% UV light (Iqbal, 1983; Hornebeck *et al.*, 2002). These UV photons are, however, the most energetic and occur at sufficient levels to induce photochemical evolution.

Photochemistry plays an important role in the chemical evolution of organic matter in the Solar System and interstellar medium, specifically in the vacuum ultraviolet (VUV) domain ($\lambda < 200$ nm). As a consequence, studies of the photolysis of molecules related to various astrophysical environments are common in many laboratories;

compounds of interest are in the gas or solid phase. Various UV sources are used in the laboratory, which includes sources that are monochromatic [*e.g.*, H₂/He (122 nm), Xe (147 nm), or CH₄/He (193 nm) (Cottin *et al.*, 2000)], sources that simulate a wider UV spectral range [*e.g.*, H₂ (122 and 160 nm) or D₂ discharge lamps (190–400 nm) (Ten Kate *et al.*, 2005), high-pressure Xe lamps (190–400 nm) (Stalport *et al.*, 2009)], and even synchrotron sources that scan the entire spectrum in stepwise fashion (Schwell *et al.*, 2008). Nevertheless, it is not possible to simulate the entire range of wavelengths that correspond to the most energetic parts of the solar UV spectrum below 200 nm (Cottin *et al.*, 2008). The lack of a source of adequate fidelity notwithstanding, such studies are necessary to understand chemical evolution in astrophysical environments, particularly those with astrobiological relevance: environments rich in organic molecules (comets, asteroids, meteorites, Titan, localized regions of the interstellar medium) or those hypothesized to contain organics, such as Mars (Ten Kate, 2010).

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, Créteil, France.

²UPMC Université Paris 06, Université de Versailles Saint-Quentin, CNRS/INSU, LATMOS-IPSL, Paris, France.

³Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, Orléans, France.

⁴Centre National d'Études Spatiales, Toulouse, France.

⁵ESA ESTEC, Noordwijk, the Netherlands.

Typical flux for a laboratory VUV lamp is roughly 10^{15} photons·cm⁻²·s⁻¹ for 121 nm < λ < 200 nm. For the same wavelength range, the solar flux is of the order of 2×10^{13} photons·cm⁻²·s⁻¹ (Thuillier *et al.*, 2004). Therefore, laboratory experiments might be claimed to be “more efficient” with 50 times higher flux than occurs in space. However, the photon flux advantage is largely negated by the possibility of running simultaneous experiments in space; several hundred samples can be exposed at the same time and under the same conditions in Earth orbit. Due to limitations on sizes and geometries of laboratory radiation sources, however, only a few samples can be photolyzed simultaneously in the laboratory (total areas of a few square centimeters for classical lamps, and only a few square millimeters for synchrotron sources at comparable UV flux).

But the main reason for conducting experiments in space is that it is only there that the UV spectrum inherent to the Solar System exists. In ground laboratories, it is not yet possible to simulate the entire range of wavelengths that correspond to the most energetic parts of the solar spectrum, which is from 100 to 200 nm. These wavelengths are, however, the most efficient at causing chemical change. Because of this, results obtained in the laboratory are extremely difficult to extrapolate to extraterrestrial environments.

For more than two decades, astrobiological experiments have been performed successfully in low-Earth orbit (LEO). The exposure facilities Biopan/Foton (Demets *et al.*, 2005), EXPOSE-E (EXPOSE-EuTEF, on the European module Columbus), and EXPOSE-R (on the Russian module Zvezda) on the International Space Station (ISS) (Rabbow *et al.*, 2009) have provided opportunities to study the evolution of biological, organic, or mineral material and respective chemical processes directly in Earth orbit and, thus, overcome the operational difficulties of laboratory simulations (Ehrenfreund *et al.*, 2007; Cottin *et al.*, 2008; Horneck *et al.*, 2010; Olsson-Francis and Cockell, 2010; Stalport *et al.*, 2010b).

Astrochemistry experiments have previously been implemented in space and were mainly devoted to the exposure of amino acids to space conditions with the intent to measure their stability. These experiments have shown that amino acids are readily destroyed in space unless they are protected in a mineral matrix, which include the DUST experiments on Biopan-1 in 1994 and on Biopan-2 in 1997 (both outside Foton Russian automated capsules) (Barbier *et al.*, 1998, 2002) and the PERSEUS-EXOBILOGIE experiment on the Mir station in 1999 (Boillot *et al.*, 2002). More recently, two astrochemistry experiments were flown and returned safely to Earth: ORGANICS and UVolution. The ORGANICS experiment on Biopan-5 in 2005 was designed to study the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerene-like material to solar radiation, including vacuum UV (Ehrenfreund *et al.*, 2007). The results of this experiment show that the small fluence collected during the Foton capsule flight was not sufficient to measure any photodestruction, and they confirm that these compounds are very stable compounds in space. The UVolution experiment on Biopan-6 in 2007 compared the kinetics of photolysis in space and in the laboratory for solid state samples related to comets and Mars. The results of this experiment show that current extrapolation procedures of laboratory simulations, which typically only take into account the influence of the Lyman α line at 122 nm, to space conditions are extremely uncertain

and can lead to errors of a factor of 100 on the kinetics for some molecules (Guan *et al.*, 2010). Laboratory simulations of martian conditions tend to have smaller offsets and are therefore more favorable, which shows that lamps simulating the UV flux that reaches the martian surface ($\lambda > 190$ nm) are acceptable. However, there still remains a factor of 2 to 13 between space and lab results, depending on the molecule under consideration (Stalport *et al.*, 2010a).

This paper focuses on the PROCESS experiment (PREbiotic Organic ChEmistry on the Space Station), which was the only experiment on EXPOSE-E concerned exclusively with astrochemistry related to astrobiology questions. We describe in detail the experimental hardware and the results of glycine solid-phase samples and gas-phase samples related to the atmosphere of Titan (containing CH₄). The results related to other samples exposed in PROCESS are detailed in the works of Bertrand *et al.* (2012) and Noblet *et al.* (2012).

2. The PROCESS Experiment

The goal of PROCESS, following the heritage of the previous astrochemistry experiments conducted in LEO, was to improve our knowledge of the chemical nature and evolution of organic molecules, in condensed or gas phase, that occur in extraterrestrial environments and are of significance to the study of astrobiology.

PROCESS was designed to study the stability of selected organic compounds in space and, if they are found to be unstable, the space-related effect [*i.e.*, vacuum and temperature (sublimation), energetic particles (radiolysis), and UV photons (photolysis)] responsible for their evolution (and into what they are evolving). To distinguish between those factors, several layers comprised of the same samples were exposed in space and in a ground vacuum facility for 1.5 years under environmental conditions that will be detailed later in this paper.

A specific focus was directed toward the study of the photolysis of organic compounds: photoproducts and kinetics that can then be applied to astrophysical environments. The reaction of a molecule with photons can be written:



If the sample is optically thin, the decrease of the molecule's number (N_t) follows a first-order kinetic (Eq. 2).

$$-\frac{d[N]}{dt} = J[N] \quad (2)$$

The integration of Eq. 2 leads to $\ln(N_t/N_0) = -Jt$ (Eq. 3), where J (s⁻¹) is the photodestruction constant related to the kinetics of the reaction. By definition, $J = \int \sigma_\lambda^{\text{abs}} \phi_\lambda I_\lambda d\lambda$, with I_λ , photon flux (photon·cm⁻²·s⁻¹); $\sigma_\lambda^{\text{abs}}$, absorption cross section (cm²); ϕ_λ , quantum yield of photodissociation. It should be noted that there are few data on these two parameters in the literature. Therefore, the constant J must be measured experimentally with an appropriate photon source. As discussed in the Introduction, the best photon source for astrochemical studies in the Solar System is the Sun itself.

The PROCESS experiment was submitted to the International Research Announcement for Research in Space Life

Sciences at the International Space Station—ILSRA-2004 ESA Specific Announcement. It was coordinated (principal investigator: H. Cottin) by the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) in partnership with the Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) and the Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS). After peer review, it was selected and versed to the research pool of the ESA European Programme for Life and Physical Sciences in Space. The PROCESS experiment was later scheduled to be part of the EXPOSE-E facility payload, outside Columbus, the European module of the ISS.

The surface allocated for PROCESS on the EXPOSE-E facility allowed for selection of 20 kinds of samples to be repeated twice for each layer of the experiment.

All the samples were prepared and conditioned in the participating laboratories in June 2007 and delivered to the German Aerospace Center (DLR) in Cologne for integration into EXPOSE-E trays on 5 July 2007. Then EXPOSE-E was shipped to Florida (Kennedy Space Center) and stored before launch, which was initially scheduled in early December 2007 but then postponed to February 2008.

PROCESS was launched as part of EXPOSE-E and Columbus with the Space Shuttle Atlantis STS-122 mission on 7 February 2008. Lids covering the PROCESS samples were opened on 20 February 2008 and closed on 20 August 2009 (1.5 years of exposure). After termination of the exposure sequence, the whole EXPOSE-E facility was recovered during an extravehicular activity conducted on 2 September 2009. Upon return to Earth on 21 September (by Space Shuttle Discovery STS-128), EXPOSE-E was shipped to Europe, where the PROCESS sample package was removed from EXPOSE-E before distribution to participating laboratories. PROCESS samples were eventually made available for analysis at LISA, CBM, and LATMOS on 3 November 2009. Hence, samples were inaccessible to the science team over the course of 2 years and 4 months. Such delays between preparation and launch, and termination of the experiment and recovery of the samples, are inherent to long-duration exposure in Human Spaceflight programs on the ISS. Yet they create difficulties for the analysis of the samples (e.g., leaks and stability of the IR source of the spectrometer used for the analysis of the sample before and after exposure, as will be discussed later in this paper (see also Noblet *et al.*, 2012).

2.1. PROCESS in EXPOSE-E

The EXPOSE-E facility is shown in Fig. 1. Three experiment trays are equipped with four squared sample carriers each. Carriers for the PROCESS experiment (two exposed sample carriers) can contain up to 20 sample cells with quartz windows that allow an irradiation down to 190 nm (for Mars simulations) or MgF_2 windows that allow the transmission of UV photons down to 115 nm. The cells were installed on tray 3 of EXPOSE-E, as shown in Fig. 1, and can be covered with lids before and after the actual exposure sequence.

The European Space Agency has provided sample cells that are open (vented) toward open space through the internal EXPOSE-E venting system. This results in the loss of gaseous compounds produced by the degradation of the exposed refractory molecules. It also makes the irradiation of gaseous mixtures impossible. Since one of our goals was to

also analyze gaseous compounds, the scientific team at LISA and the Centre National d'Études Spatiales (CNES) has been working on the development of closed cells.

2.2. PROCESS hardware

2.2.1. Open cells. Open cells are shown in Fig. 2. Samples are deposited on the inner side of the window (MgF_2 or quartz). Such cells are used for kinetics studies of solid organic compounds. Gaseous photoproducts cannot be analyzed because they are vented to space. This effect is beneficial for accurate kinetic measurements because the gases cannot interact with the sample as would be the case in a closed cell.

2.2.2 Closed cells. Closed cells can be used either to study the photolysis of a gaseous mixture (simulation of an atmosphere) or to collect the photodissociation products of a solid molecule. Such a collection of gaseous photodissociation products of a solid molecule allows for results that complement measurements for the same molecule in open cells. PROCESS is the first LEO experiment embarking such closed cells.

Closed cells are made of two aluminum cylinders that are screwed one into the other (Fig. 3). A window (MgF_2 or quartz) is glued at each end of the cell. Tightness is ensured by a Viton O-ring between the two parts and an additional glue film at the junction of the two parts (design of the cells: COMAT aerospace, Toulouse, France).

2.3. Samples

2.3.1. Sample preparation. Solid samples were prepared in a vacuum sublimation system as described in Guan *et al.* (2010). The thickness of the deposit was monitored by interferometry to ensure that the sample would be homogeneously photolyzed in space.

Solid samples that cannot be sublimated were deposited with an evaporative method. The molecule was dispersed as a powder in a solvent to prepare a suspension that was deposited in the cell. Finally, the sample was obtained after the total evaporation (vacuum evaporation) of the solvent. This method was described by Boillot *et al.* (2002).

Gaseous samples were prepared in an "analytical cell" such as the one shown in Fig. 4. Although termed "analytical," this cell was used for both filling and sampling the closed cells with gas and for IR analysis of the gaseous content of the closed cells. It consists of two main stainless steel parts on the inside to which both parts of a closed cell are separately fitted on two different holders. As the two analytical cell parts are tightly adjusted, one opposite the other, the content of the resulting device can be evacuated. The gaseous sample for the experiment (for instance a N_2/CH_4 mixture) can then be introduced into the analytical cell before the bottom holder is used to screw the bottom part of the closed cell in its top part, which thus encloses the gaseous sample inside a closed cell.

The closed cell can then be removed from the analytical cell, and a glue film is deposited at the junction between the two parts of the cell to improve its tightness. The closed cells can then be placed onto a sample holder for the experiment. After the return of the cells and before analysis, the glue film is removed with a CH_2Cl_2 bath, and the two parts of the

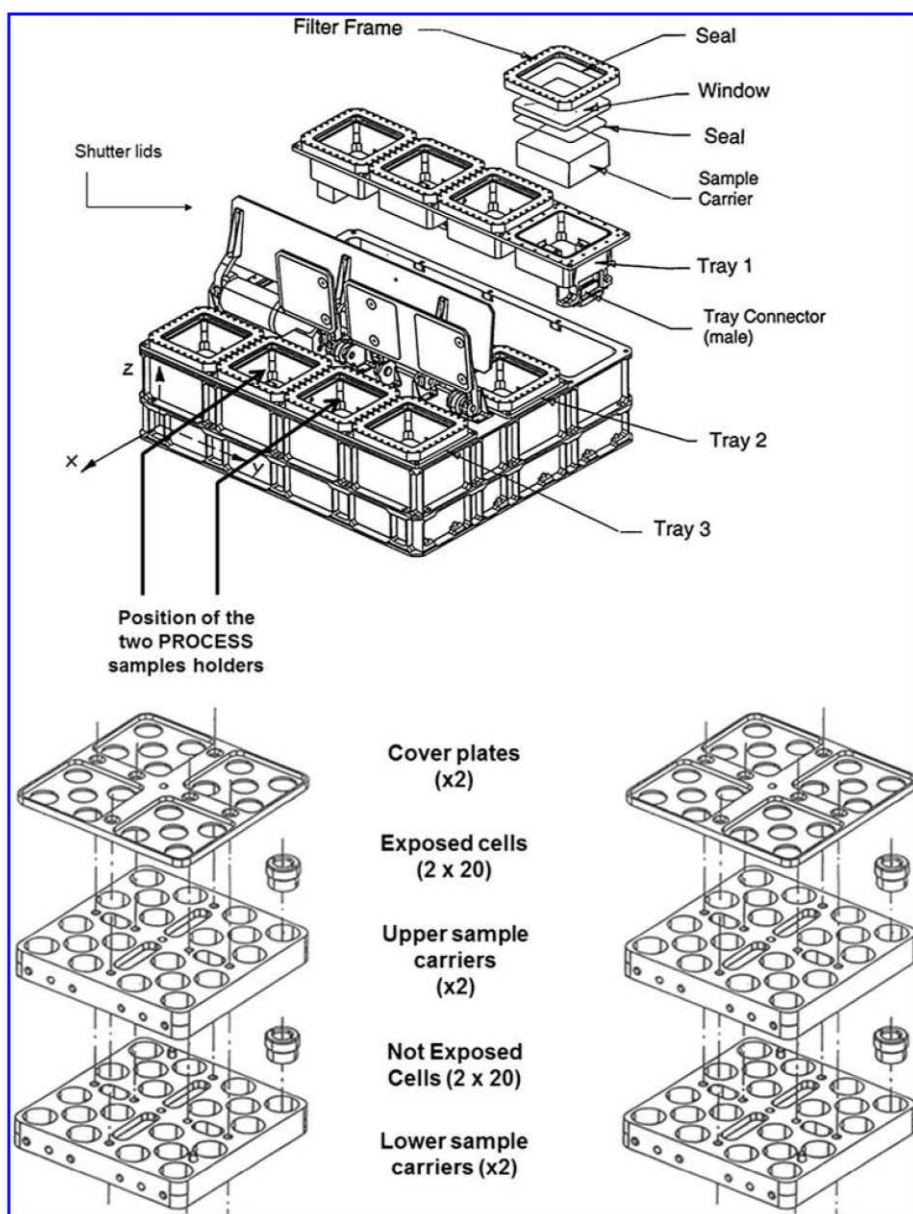


FIG. 1. The EXPOSE facility ($480 \times 520 \times 327.5$ mm) is made of three experiment trays into which four square sample carriers ($77 \times 77 \times 26$ mm) are fitted (top). The in-flight component of the PROCESS experiment was made of two sample carriers, the location of which is shown in the top part of the figure. Each of the two sample carriers was designed to receive 20 exposed sample cells and 20 dark controls (bottom). Pictures courtesy of Kayser-Threde GmbH.

closed cell are unscrewed inside the analytical cell, which would have been evacuated beforehand. The gaseous sample to be analyzed is then released inside the analytical cell and can further be injected into a gas chromatograph.

2.3.2 Sample exposure principle. For each molecule or mixture type the following pattern was applied (Fig. 5):

- Two cells [top layer in the (A) section of Fig. 5] were exposed to the influence of UV, cosmic rays, temperature fluctuation outside the ISS, vacuum;

- Two cells acted as flight dark controls [bottom layer in the (A) section of Fig. 5], which were exposed to the influence of cosmic rays transmitted through the top layer of samples, temperature, and vacuum;
- Two cells could have been exposed to a solar simulator ($\lambda > 190$ nm) in a vacuum facility on the ground at DLR Cologne [top layer in the (B) section of Fig. 5] and had a temperature history similar to the samples in space (transmitted via telemetry from the ISS). We chose, however, only to expose some of the PROCESS samples on this layer (Bertrand *et al.*, 2012). Those samples were

Results concerning these samples are detailed in Noblet *et al.* (2012). Another fourth of the samples (26–30, 36–40) containing amino acids was prepared and analyzed at CBM and are presented by Bertrand *et al.* (2012). Samples containing polyoxymethylene, hexamethylenetetramine, and polyacrylonitrile (16–17, 19–22) were used to study the origin of distributed sources in comets (*i.e.*, the reason why the spatial distribution of some molecules detected in the gas phase of comets cannot be explained by a direct sublimation from the nucleus or by the photolysis of another observed gaseous compound) (Cottin and Fray, 2008). Samples containing Titan's tholins (laboratory analogues of the organic solid-phase aerosols synthesized in the atmosphere of Titan) were used to study the cycle of carbon and nitrogen in the atmosphere of Titan, and those with guanine were prepared to measure the photostability of this nucleobase in comets and carbonaceous asteroids. Measurements carried out on those samples are not sufficiently conclusive at the present stage of interpretation to be discussed in an article. They will be presented in future papers, when compared to future LEO experiments and further laboratory studies. Other samples, which were placed in closed cells filled with CO₂ to act as gaseous actinometers, will not be discussed as well since

Figure 1 consists of a photograph and a cross-sectional diagram of the MgF₂-coated quartz window assembly. The photograph on the left shows three components: the upper part (C), the lower part (A), and the O-ring (B). The cross-sectional diagram on the right shows the assembly with dimensions: M12x1 thread, 9.1 mm total height, 4.3 mm O-ring height, 29 mm inner diameter, and 7 mm outer diameter. Labels include UPPER PART, O RING, MgF₂ or QUARTZ WINDOWS, and LOWER PART.

317

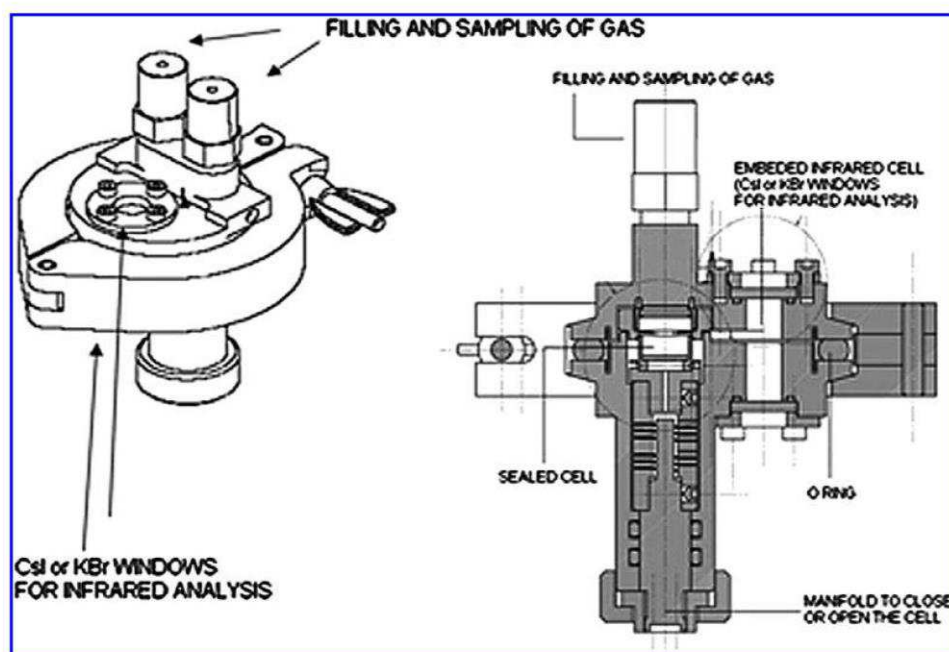


FIG. 4. Design of the analytical cell. This cell allows for the filling or sampling of gases inside a sealed cell that can be fitted inside the holder. An embedded IR cell can be used for analysis of gases in the IR range. Picture courtesy of COMAT aerospace.

leaks from the cells resulted in a loss of most of the gaseous sample during exposure.

The results for a few samples not listed above will be discussed here with the intent to qualify and improve our procedures and hardware as opposed to addressing the relevant planetary science issues related to them, which would be beyond the scope of this paper. We will present and discuss the measurements for pure glycine on MgF_2 windows, which were selected so as to study the photostability of this molecule detected in meteorites (see for instance Martins *et al.*, 2007) and cometary dust particles (Elsila *et al.*, 2009). We will also discuss measurements for gaseous mixtures of CH_4/N_2 and CH_4/Ar , which were selected to prepare for future experiments in which we plan to analyze Titan-like atmosphere scenarios.

2.4. PROCESS environmental conditions

2.4.1. Photons. PROCESS samples were exposed to the space environment between the opening and the closing of the lids covering the experiment for the duration of 1.5 years. During this period, samples were not always exposed to solar photons due to the orbit of the ISS around Earth, the ISS orientation relative to the Sun, and various shadows cast by the solar panels and local environment in the vicinity of EXPOSE-E. The actual duration of the exposure of the samples to UV photons was reconstructed from measurements by sensors embedded in EXPOSE-E, and calculation was provided by the company RedShift (St Niklaas, Belgium) with a 3-D model of the ISS that took into account the orbital parameters of the ISS and the position of its fixed and mobile elements (including solar panels and logs of the docking of spaceships). Results from those simulations indicate that the

total exposure duration of the samples to the Sun was quite heterogeneous from one part of EXPOSE-E to another and even in area between the samples of one specific experiment. For PROCESS, the exposure time ranged from 1190 to 1958 h ($\pm 15\%$) and is known for each sample location.

2.4.2. Particles. The energetic particle environment was measured by the R3DE experiment, which was part of the EXPOSE-E payload (Dachev *et al.* 2012). The average dose of particles was calculated to have been $91.1 \mu\text{Gy} \cdot \text{day}^{-1}$ for galactic cosmic rays (GCR), $426 \mu\text{Gy} \cdot \text{day}^{-1}$ for South Atlantic Anomaly (SAA) protons, and $8.6 \mu\text{Gy} \cdot \text{day}^{-1}$ for outer radiation belt (ORB) electrons, which results in a total of $525.7 \mu\text{Gy} \cdot \text{day}^{-1}$. The R3DE was only measuring particles that reached the top surface of EXPOSE-E, behind a shielding of $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, which comes very close to the shielding of the flight-exposed samples ($0.31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$). This resulted in a total dose deposited onto our exposed samples that was estimated to have been 53.1 mGy from GCR (583 days of exposure from liftoff to landing, since GCR are sufficiently energetic to get through the lids), 237.7 mGy from SAA protons (558 days of exposure, *i.e.*, 583 days – 25 days during which the lids over the samples were closed), and 4.8 mGy from ORB electrons (also 558 days of exposure), which resulted in a total of 295.6 mGy. For the dark flight controls, the shielding was between 1.11 and $1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. No measurements were made by the R3DE at that shielding depth. It can then only be assumed that the dark flight samples were shielded against the ORB electrons, not at all against GCR, and partly against the SAA protons. Therefore, because the largest contribution to the dose was made by the SAA protons, we cannot calculate a value for the dose received by the dark flight samples, not

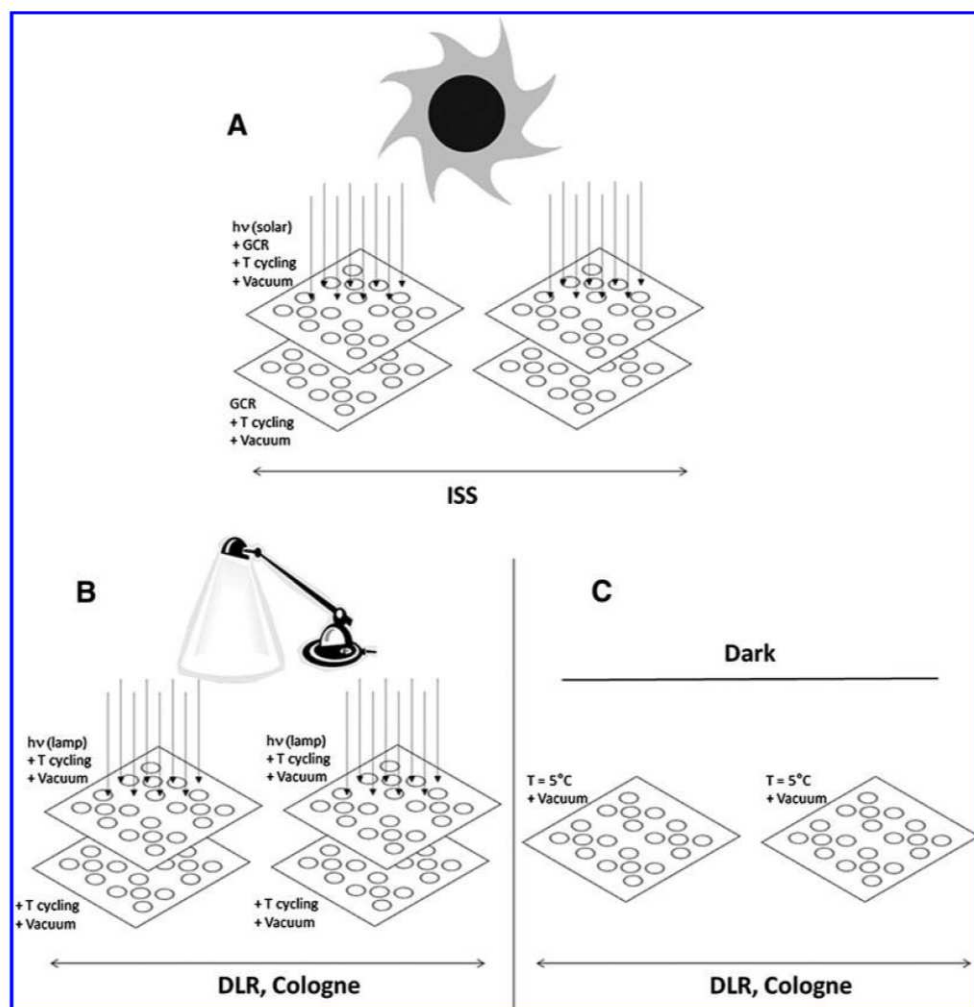


FIG. 5. Scheme showing the experimental breakdown of samples between the ISS and DLR Cologne, and the environmental conditions to which they were exposed. A total of 40 samples were exposed directly in LEO, with 40 dark controls directly below them (A). The same disposition was reproduced in an irradiation chamber at DLR Cologne (B), with an additional series of samples that were kept in vacuum, in the dark, at 5°C (C).

even an estimated number. However, the comparison of results measured on the different layers of samples does not reveal any distinguishable contribution of energetic particles to the evolution of our samples.

2.4.3. Temperature. Temperature was measured on EXPOSE-E. Over the 18 months, 10 high-temperature periods (maximum +40°C) were experienced alternating with 10 cold periods (minimum -12°C) caused by changes of the ISS orbital plane with respect to the Sun. Superimposed was a rapid temperature rhythm caused by the 91 min orbital loops of the ISS across the dayside and nightside of Earth. Day/night variations spanned over 10°C during the hot periods and over 5°C during cold periods. On 20 March 2009, an exceptional peak of 55°C was recorded. On that day, the ISS was temporarily placed in position perpendicular to the Sun to facilitate the installation and testing of new solar panels.

The average temperature of the facility over the whole flight was close to 15°C (Rabbow *et al.*, 2012).

2.5. Analytical methods

Samples discussed in the present paper were analyzed with IR spectroscopy (solid films) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS).

2.5.1. Infrared. A Fourier transform infrared spectrometer (Perkin Elmer—BXII) was used. Spectra were measured by transmission through the MgF₂ windows, with a resolution of 4 cm⁻¹ and between 4000 and 1000 cm⁻¹. Indeed MgF₂ is not transparent for lower wavenumbers [MgF₂ cut-off in the IR domain is at 1000 cm⁻¹ (10 μm)].

Infrared spectra were measured in the laboratory before and after the experiment. The spectra of the samples were compared to reference spectra to search for new compounds. Relative quantification is achieved by measurement of the area of a characteristic absorption feature of the studied molecule, which is directly proportional to its abundance. Then *I* is calculated with Eq. 3 using a plot of the logarithm

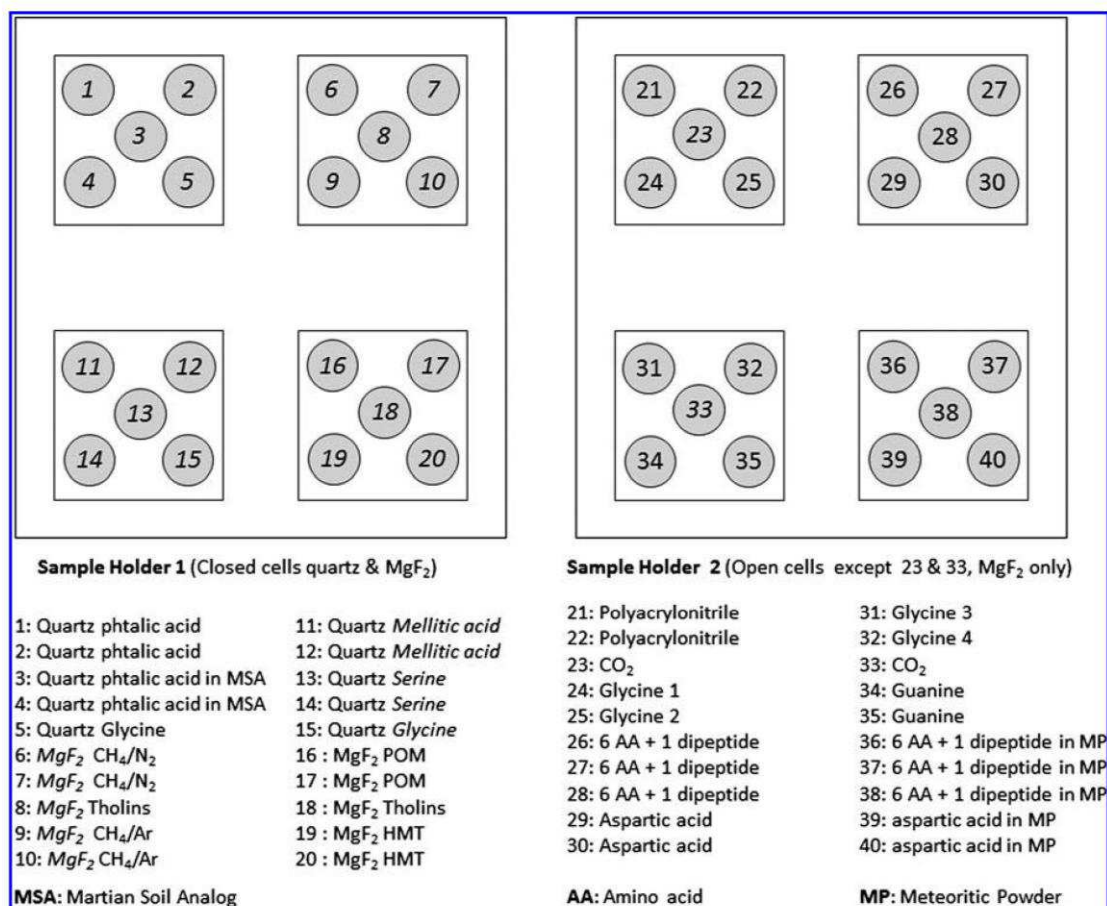


FIG. 6. Nature and location of the PROCESS samples. Italic numbers on the scheme refer to closed cells, while regular numbers refer to open cells. AA is a mixture of glycine, alanine, valine, aminobutyric acid, aminoisobutyric acid, and aspartic acid. Dipeptide is dileucine. Glycine 1, 2, 3, 4 are different thicknesses of glycine samples. HMT, hexamethylenetetramine; POM, polyoxymethylene.

of the relative abundance of the studied compound as a function of time.

Therefore, no absolute measurement is required in the case of the first-order kinetics for photolysis that we are assuming (see for instance in Guan *et al.*, 2010). This allows quantitative analysis of the samples through both open and closed cells.

2.5.2. Chromatography. Once released into the analytical cell, gaseous samples were transferred for analysis by gas chromatography (VARIAN CP 3800) coupled to a mass spectrometer (VARIAN Saturn 2200), with a MXT-Q Plot column (length 30 m, internal diameter 0.25 mm, film thickness 10 μ m—Restek). Temperature program was 40°C during 4 min then rose at 10°C·min⁻¹ up to 150°C. Pressure was set from 15 to 25 psi at 1.5 psi·min⁻¹. Total time of analysis was 30 min. This method was optimized for the analysis of small hydrocarbons. Compounds were identified in two ways, as follows: (1) by comparing their retention time to that of known standards and (2) by their mass spectrum. Quantification of the compounds was achieved with calibration curves for each molecule.

3. Results

3.1. Glycine

The glycine samples were prepared by vacuum sublimation. This method led to the formation of thin films of the molecule in its zwitterion configuration (⁻NH₃-CH₂-COO⁻). The samples were a mixture of the α and γ form of glycine (Takagi *et al.*, 1959; Guan *et al.*, 2010). Such glycine samples were selected for exposure for all our three recent experiments in LEO—UVolution, PROCESS, and AMINO—for comparison and cross calibration between the experiments. In the case of PROCESS, four glycine samples, unlike the other molecules, were prepared for each layer of the experiment, in contrast to the two glycine samples on UVolution and AMINO. Each of the four samples had a different thickness (~ 300, 400, 500, and 600 nm) to test the procedure described by Cottin *et al.* (2008) to calculate the kinetics of photodegradation from samples of increasing thickness and not with an average on two samples with the same thickness. This experiment failed due to a wrong estimate of the total Sun exposure duration at the time of the preparation of the samples (~240 h of Sun on the samples was estimated

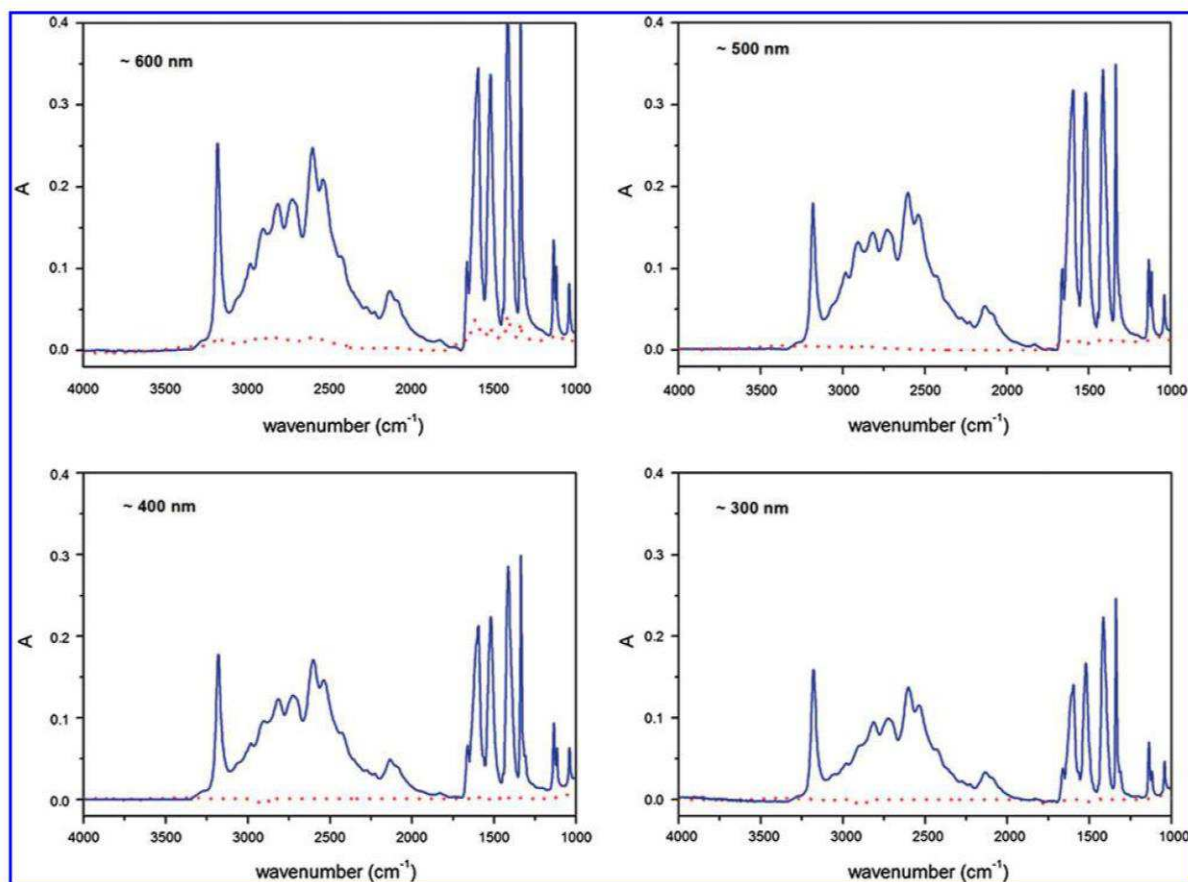


FIG. 7. Spectra of the four flight-exposed samples of glycine before (solid line) and after (dotted line) the flight. The thickness of the initial sample is shown on the spectra. Color images available online at www.liebertonline.com/ast

compared to an average of ~ 1500 h calculated with correct flight parameters). Due to this incorrect estimate, we prepared samples that were too thin to have a measurable amount of material remaining after the return to Earth. Results are shown in Fig. 7 for exposed cells and Fig. 8 for flight dark control. The 300, 400, and 500 nm exposed samples were entirely photodegraded. On the thickest exposed sample (~ 600 nm), 13% of the initial sample remained on the MgF_2 window. Flight dark control samples do not present any significant variation. Control samples kept on Earth showed a similar behavior to the flight dark controls (results not shown).

3.2. CH_4/Ar and CH_4/N_2

Two kinds of gaseous CH_4 -containing samples were exposed to prepare for future experiments related to the Titan atmosphere. Samples were made of (1) Ar: 1 bar / CH_4 : 0.5 bar and (2) N_2 : 1 bar / CH_4 : 0.5 bar.

Figure 9 shows chromatograms for a set of CH_4/Ar containing cells, with a flight-exposed cell, a flight not-exposed cell, a cell kept in the dark but submitted to the same temperature cycling as those outside the ISS, and a cell kept in the dark at 5°C for the duration of the experiment. Small hydrocarbons that resulted from the photolysis of methane,

such as ethane (C_2H_6), propane (C_3H_8), isobutane (C_4H_{10}), butane (C_4H_{10}), and pentane (C_5H_{12}), were detected in the flight-exposed cell. Results for the other CH_4 -containing samples are similar. The amounts of ethane and propane were measured and are shown in Table 1.

4. Discussion

4.1. Glycine

The decay of glycine in the exposed cells (Fig. 7) can be attributed to photolysis since no significant change in the IR spectra was measured in the other control layers: flight dark control (Fig. 8), DLR samples kept under vacuum with temperature variations that simulate those experienced on the ISS, and DLR samples kept under vacuum at 5°C . Comparing behavior between each experimental layer showed that interaction with energetic particles or sublimation could not have been responsible for the evolution of the exposed samples. Indeed, sublimation could not have been responsible for the decay of the exposed samples of glycine (Fig. 7), otherwise samples submitted to the same temperature variation and to the same environmental conditions except UV would also have disappeared. The only difference between samples shown in Fig. 7 and Fig. 8 is photochemistry. From the RedShift simulation, we discerned that the

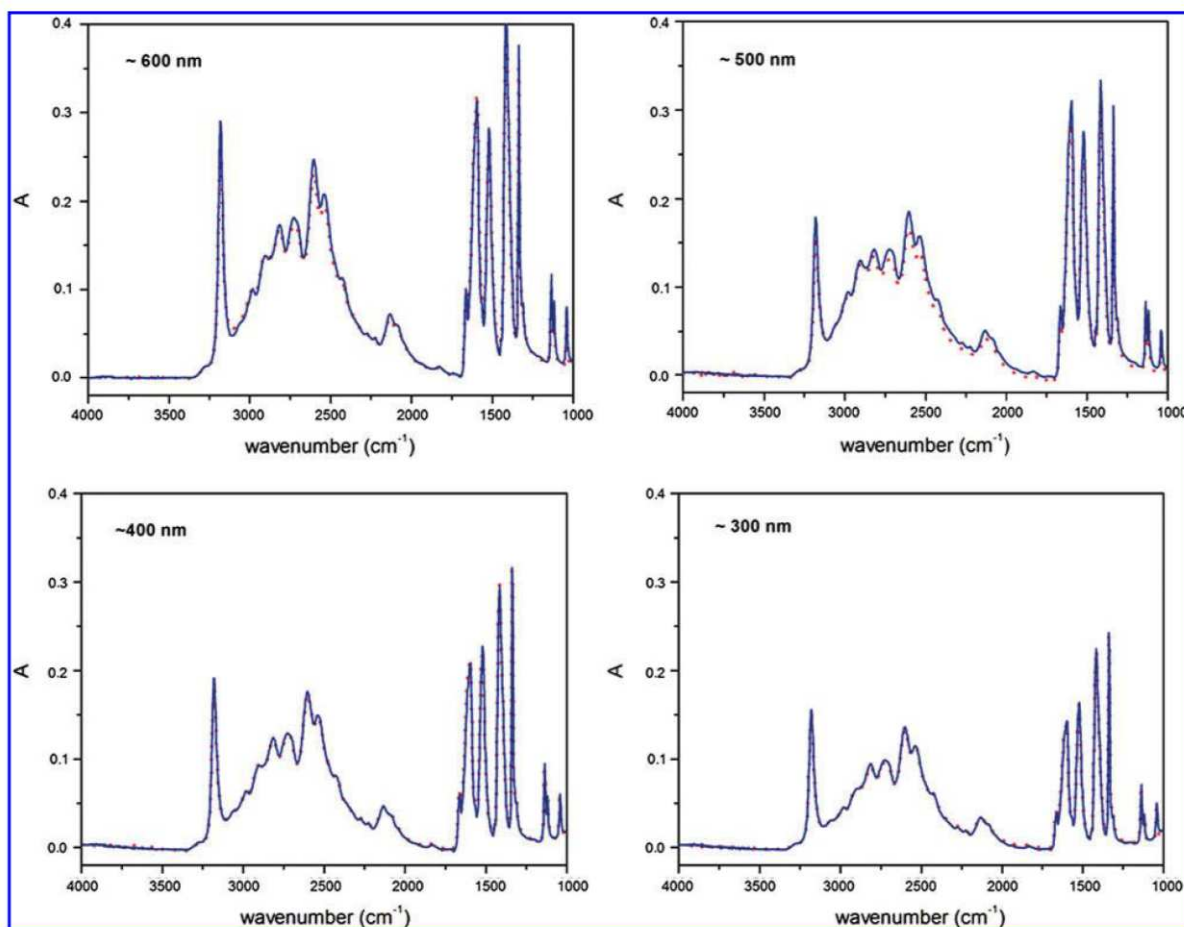


FIG. 8. Spectra of the four flight-exposed samples of glycine before (solid line) and after (dotted line—barely visible since superimposed on the solid line) the flight. The thickness of the initial sample is shown on the spectra. Color images available online at www.liebertonline.com/ast

four exposed samples of glycine were exposed to the Sun for 1570 h (300 and 400 nm) and 1740 h (500 and 600 nm). The 300, 400, and 500 nm exposed samples were entirely photo-degraded. As shown in Fig. 10, this is consistent with the photolysis rate derived from our previous LEO experiment UVolution, for which a value for the photolytic constant J of glycine was measured ($J = 1 \times 10^{-6} \pm 0.1 \text{ s}^{-1}$) (Guan *et al.*, 2010). However, some glycine was still present after the sample return on the thickest sample ($\sim 600 \text{ nm}$), and 13% of the initial sample could be observed on the MgF_2 window. This makes sense because this sample was too thick to consider that the photolysis followed a first-order kinetic. When the upper layers of glycine were photolyzed, they absorbed most of the photon flux and hence protected the lower layers and delayed their degradation [see for instance Cottin *et al.* (2003) for the modeling of photolysis in UV optically thick samples]. This observation is also consistent with the measurements presented by Bertrand *et al.* (2012), who reported that only 40% of the glycine in their samples was degraded in rather thick samples ($\sim 1 \mu\text{m}$). No new compound that resulted from the photolysis of glycine was observed in the solid phase.

Although they are not conclusive in terms of calculation of a photolysis rate, results observed for glycine are consistent

with what can be expected from previous measurements in LEO. The results strengthen the importance of having an estimation of the total time the samples are exposed to the Sun before preparing the samples. It shows also that some compounds cannot be studied during long-duration exposure programs if there are no *in situ* measurements of the sample during the experiment in LEO.

4.2. CH_4/Ar and CH_4/N_2

The pressures and mixing ratios of gases used in our closed cells are not relevant to the upper layers of the atmosphere of Titan, which are photolyzed in the VUV range of the solar spectrum. The samples in the closed cells, however, must be considered as a validation test for gas-phase experiments in LEO and as a first attempt toward more realistic simulations of gaseous mixtures' photochemistry in the future.

It should be noted, however, that the results with regard to these samples were undermined by two limitations. The first is that the procedural blanks employed in the laboratory (we had chosen not to use such blanks in LEO due to our limited amount of samples) showed the presence of contamination.

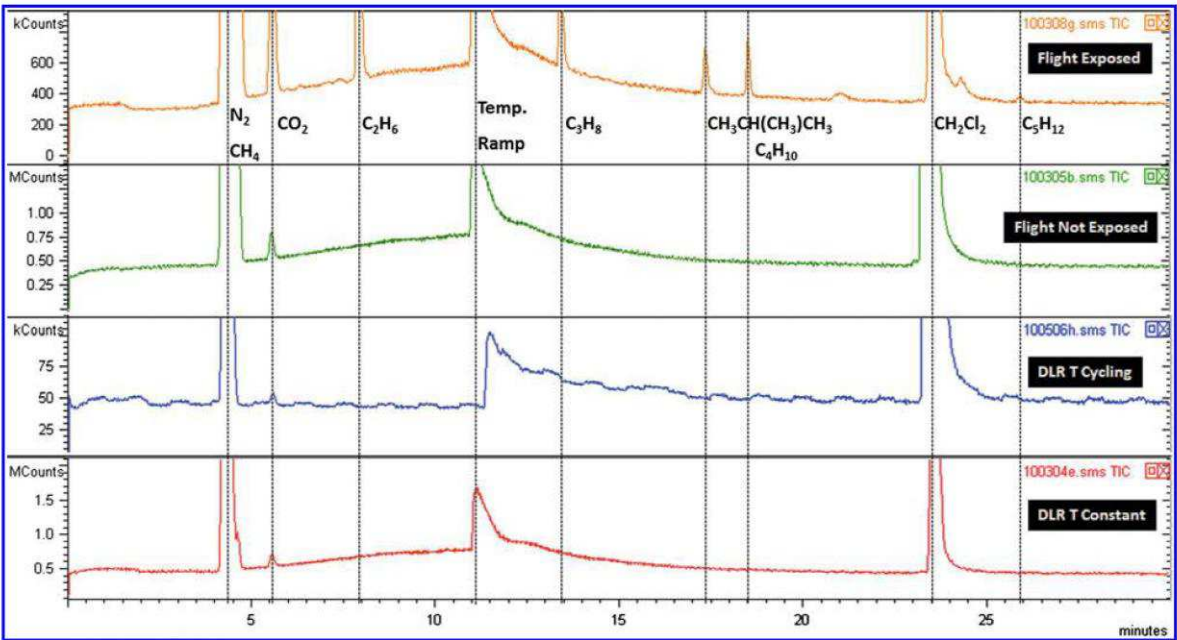


FIG. 9. Chromatograms measured during the analysis of CH₄/Ar closed cells. In addition to hydrocarbons resulting from the photolysis of methane, additional products were detected: CO₂ due to leaks during the injection of the sample into the chromatographic column, and CH₂Cl₂ due to the procedure to remove the glue film before analysis. The rise of signal at 12 min is due to the temperature programming of the gas chromatography column during analysis. Color images available online at www.liebertonline.com/ast

After photolysis of closed cells filled with pure nitrogen with laboratory UV lamps at a photon dose equivalent to that encountered in space, traces of hydrocarbons were detected, including ethane and propane (see also Noblet *et al.*, 2012). It is likely that these compounds were produced by the photo-degradation of the O-rings between the two parts of the closed cells, which may have been exposed to UV to a limited extent. However, the amount of those contaminants produced during these control experiments is negligible compared to the actual amount of photoproducts produced, which will be discussed later in this section, given that they represent less than one percent of the products measured when methane is photolyzed. The second issue is that the gaseous samples were accommodated in our first generation of closed cells, which were not sufficiently tight to ensure a negligible leaking over long-duration experiments. Moreover, the leaking rate was not the same from one cell to another and ranged from 5% to 100% of gas loss between the filling step and the postflight analysis.

TABLE 1. MEASURED VALUES FOR C₂H₆ AND C₃H₈ WITH GC-MS, IN CH₄-CONTAINING FLIGHT-EXPOSED CELLS, CORRECTED BY CROSS CALCULATION FOR THE LEAKING

Mixture	Exposure duration	Leak	Measured C ₂ H ₆ molec·cm ³	Measured C ₃ H ₈ molec·cm ³
CH ₄ /N ₂	1254 h	60%	7.9 × 10 ¹⁷	1.58 × 10 ¹⁷
CH ₄ /N ₂	1297 h	5%	1.4 × 10 ¹⁹	2.80 × 10 ¹⁸
CH ₄ /Ar	1443 h	100%	—	—
CH ₄ /Ar	1486 h	20%	1.8 × 10 ¹⁹	2.36 × 10 ¹⁸

As the evolution of the leaking over time is not known, the amount of photoproducts measured by gas chromatography after sample return was corrected by simple cross multiplication, which resulted in extremely rough approximations. Our results are consistent with current knowledge of methane photochemistry as presented by Okabe (1978),

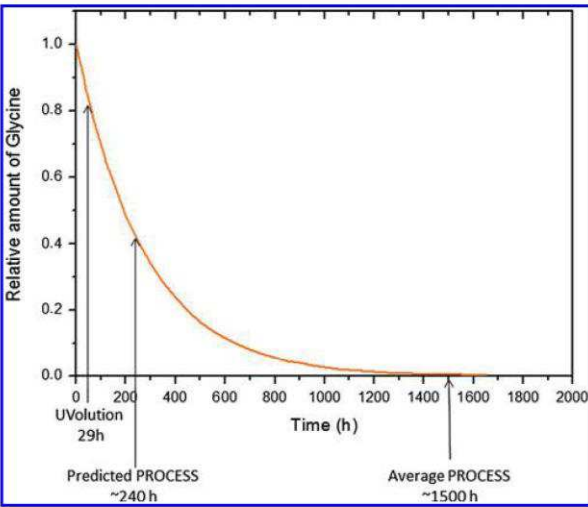


FIG. 10. Predicted degradation for a thin glycine film in LEO as a function of time assuming a first-order kinetic with $j=1\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$. Color images available online at www.liebertonline.com/ast

AN ASTROCHEMISTRY LABORATORY IN LEO

423

Smith and Raulin (1999), and Romanzin *et al.* (2010). C_2H_6 is indeed the major photoproduct, and in the C_2 family, it should be about an order of magnitude more abundant than C_2H_2 and C_2H_4 , which were not detected in our measurements. After more than 1200 h of photolysis, C_3H_8 is expected to be the second most abundant methane photoproduct (E. Arzoumanian, private communication). To date, modeling is not sufficiently advanced to account for the C_4 and C_5 products we detected.

Those results are encouraging from a qualitative point of view. Major photoproducts were detected, and we demonstrated the feasibility of gas-phase studies in LEO. However, at this stage of the study, it is not reasonable to try to derive any quantitative information such as kinetics constants to improve the modeling because our results are significantly biased by the leaks and the rough correction operated, and because modeling did not take into account the production of species such as butane, isobutane, and pentane, which were detected.

The leaking issue will be solved in the future by the use of a new generation of closed cells manufactured for the AMINO experiment, under the supervision of Air Liquide (Grenoble, France). The body of these new cells will be made of stainless steel, the MgF_2 windows will be brazed, and the vacuum tightness between the two parts of the cells will be ensured by laser soldering. This new hardware will experience a leak level below 10^{-10} mbar $\cdot L \cdot s^{-1}$, which is suitable for long-duration experiments in orbit (loss < 10% for 2 years in space). The AMINO cells were returned to the laboratory after 2 years on the EXPOSE-R facility and are being analyzed at the time of the writing of this paper. Results with these new cells will be presented in a future publication. With tight cells and improved modeling that takes into account the production of compounds such as butane, isobutane, and pentane, a comparison of LEO results with modeling and additional laboratory experiments will be useful to improve our understanding of methane photochemistry that occurs in the atmosphere of Titan.

5. Conclusion

This paper presents the hardware and principle of the PROCESS experiment, which was part of the EXPOSE-E payload outside the European module of the ISS from February 2008 to August 2009. It comes in support of more detailed discussions of the results presented in Bertrand *et al.* (2012) and Noblet *et al.* (2012).

Low-Earth orbit astrochemistry experiments proved to be an extremely useful complement to laboratory experiments, since it is not possible to reproduce the full solar spectrum in the VUV domain in the laboratory. Additionally, these experiments allow the simultaneous exposure of a large number of samples not only to UV photons but also to solar and galactic energetic particles. None of our measurements have yet shown any significant contribution from these kinds of energetic particles, while UV photolysis has been shown to be critical to the evolution of the samples.

PROCESS was the first of a series of three astrochemistry long-duration exposure experiments outside the ISS. After PROCESS, the AMINO experiment was exposed to space conditions from March 2009 to January 2011 on the EXPOSE-

R facility outside the Russian module Zvezda. The last experiment of the series, Photochemistry on the Space Station (PSS), should be flown late in 2013 for a total duration of 18 months.

PROCESS sample preparation and analysis after return to our laboratories has provided important lessons for the following experiments:

- (i) the importance of a good anticipation of the actual dose to which samples will be subjected before their preparation;
- (ii) the need for a conception and production of tightly closed cells that were used in AMINO and will be used in PSS;
- (iii) the need to improve the current exposure setup to enable continuous measurement of samples, for example, with an onboard spectrometer, as it is the case with the recent NASA nanosatellite O/OREOS (onboard UV spectrometer) (Mattiola *et al.*, 2012), or for the VITRINE project, which will be equipped with an onboard IR spectrometer.

In addition to "classical" LEO solid-phase sample exposure and measurements, such as that conducted in the past on the Mir station and on the ESA Biopan facilities (Barbier *et al.*, 1998, 2002; Boillot *et al.*, 2002; Ehrenfreund *et al.*, 2007; Guan *et al.*, 2010; Stalport *et al.*, 2010a), PROCESS has demonstrated the feasibility of gas-phase studies in space. The closed-cell concept will now be used for more realistic studies with regard to simulation of the atmosphere of Titan.

Acknowledgments

This program was selected by ESA in the frame of the International Research Announcement for Research in Space Life Sciences at the International Space Station—ILSRA-2004 ESA Specific Announcement. This study was supported by the Centre National d'Études Spatiales (CNES). It is based on observations with the PROCESS experiment embarked on the EXPOSE-E ESA facility. The authors would like to acknowledge the support of Michel Viso from CNES for the human, financial, and technical support; DLR Cologne (Elke Rabbow and Corinna Panitz); COMAT aerospace (Toulouse, France); RUAG, Kayser-Threde, and RedShift companies. We are also grateful to Nicolas Fray, Emmanuel Arzoumanian, Yves Bénilan, and Marie-Claire Gazeau (LISA) for their help during the discussion of the results. We also wish to thank the two reviewers of this paper for their valuable comments.

Author Disclosure Statement

No competing financial interests exist.

Abbreviations

CBM, Centre de Biophysique Moléculaire; CNES, Centre National d'Études Spatiales; DLR, German Aerospace Center; GC-MS, gas chromatography coupled with mass spectrometry; GCR, galactic cosmic rays; ISS, International Space Station; LATMOS, Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales; LEO, low-Earth orbit; LISA, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques;

ORB, outer radiation belt; PSS, Photochemistry on the Space Station; SAA, South Atlantic Anomaly; VUV, vacuum ultraviolet.

References

- Barbier, B., Chabin, A., Chaput, D., and Brack, A. (1998) Photochemical processing of amino acids in Earth orbit. *Planet Space Sci* 46:391–398.
- Barbier, B., Henin, O., Boillot, F., Chabin, A., Chaput, D., and Brack, A. (2002) Exposure of amino acids and derivatives in the Earth orbit. *Planet Space Sci* 50:353–359.
- Bertrand, M., Chabin, A., Brack, A., Cottin, H., Chaput, D., and Westall, F. (2012) The PROCESS experiment: exposure of amino acids in the EXPOSE-E experiment on the International Space Station and in laboratory simulations. *Astrobiology* 12:426–435.
- Boillot, F., Chabin, A., Buré, C., Venet, M., Belsky, A., Bertrand-Urbaniak, M., Delmas, A., Brack, A., and Barbier, B. (2002) The Perseus exobiology mission on MIR: behaviour of amino acids and peptides in Earth orbit. *Orig Life Evol Biosph* 32:359–385.
- Cottin, H. and Fray, N. (2008) Distributed sources in comets. *Space Sci Rev* 138:179–197.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., Doussin, J.F., and Raulin, F. (2000) An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm. *J Photochem Photobiol A Chem* 135:53–64.
- Cottin, H., Moore, M.H., and Bénilan, Y. (2003) Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures. *Astrophys J* 590:874–881.
- Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., Guan, Y.Y., Macari, F., Raulin, F., Rivron, C., Stalport, F., Szopa, C., Chaput, D., Viso, M., Bertrand, M., Chabin, A., Thirkell, L., Westall, F., and Brack, A. (2008) Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: in laboratory and in lower Earth orbit experiments. *Adv Space Res* 42:2019–2035.
- Dachev, T., Horneck, G., Häder, D.-P., Schuster, M., Richter, P., Lebert, M., and Demets, R. (2012) Time profile of cosmic radiation exposure during the EXPOSE-E mission: the R3DE instrument. *Astrobiology* 12:403–411.
- Demets, R., Schulte, W., and Baglioni, P. (2005) The past, present and future of BIOPAN. *Adv Space Res* 36:311–316.
- Ehrenfreund, P., Ruiterkamp, R., Peeters, Z., Foing, B., Salama, F., and Martins, Z. (2007) The ORGANICS experiment on BIOPAN V: UV and space exposure of aromatic compounds. *Planet Space Sci* 55:383–400.
- Elsila, J.E., Glavin, D.P., and Dworkin, J.P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteorit Planet Sci* 44:1323–1330.
- Guan, Y.Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., and Cottin, H. (2010) UVolution: compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planet Space Sci* 58:1327–1346.
- Horneck, G., Mileikowsky, C., Melosh, H.J., Wilson, J.W., Cucinotta, F.A., and Gladman, B. (2002) Viable transfer of microorganisms in the Solar System and beyond. In *Astrobiology: The Quest for the Conditions of Life*, edited by G. Horneck and C. Baumstark-Khan, Springer, Berlin, pp 57–76.
- Horneck, G., Klaus, D.M., and Mancinelli, R.L. (2010) Space microbiology. *Microbiol Mol Biol Rev* 74:121–156.
- Iqbal, M. (1983) *An Introduction to Solar Radiation*, Academic Press, New York.
- Martins, Z., Hofmann, B.A., Gnos, E., Greenwood, R.C., Verchovsky, A., Franchi, I.A., Jull, A.J.T., Botta, O., Glavin, D.P., Dworkin, J.P., and Ehrenfreund, P. (2007) Amino acid composition, petrology, geochemistry, ^{14}C terrestrial age and oxygen isotopes of the Shōr 033 CR chondrite. *Meteorit Planet Sci* 42:1581–1595.
- Mattioda, A., Cook, A., Ehrenfreund, P., Quinn, R., Ricco, A.J., Squires, D., Bramall, N., Bryson, K., Chittenden, J., Minelli, G., Agasid, E., Allamandola, L., Beasley, C., Burton, R., Defouw, G., Diaz-Aguado, M., Fonda, M., Friedericks, C., Kitts, C., Landis, D., McIntyre, M., Neumann, M., Rasay, M., Ricks, R., Salama, F., Santos, O., Schooley, A., Yost, B., and Young, A. (2012) The O/OREOS mission: first science data from the Space Environment Viability of Organics (SEVO) payload. *Astrobiology* (in press).
- Noblet, A., Stalport, F., Guan, Y.Y., Poch, O., Coll, P., Szopa, C., Cloix, M., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., and Cottin, H. (2012) The PROCESS experiment: amino and carboxylic acids under Mars-like surface UV radiation conditions in low-Earth orbit. *Astrobiology* 12:436–444.
- Okabe, H. (1978) *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley-Interscience Publication, New York.
- Olsson-Francis, K. and Cockell, C.S. (2010) Experimental methods for studying microbial survival in extraterrestrial environments. *J Microbiol Methods* 80:1–13.
- Rabbow, E., Horneck, G., Rettberg, P., Schott, J.U., Panitz, C., L'Afflito, A., von Heise-Rotenburg, R., Willnecker, R., Baglioni, P., Hatton, J., Dettmann, J., Demets, R., and Reitz, G. (2009) EXPOSE, an astrobiological exposure facility on the International Space Station—from proposal to flight. *Orig Life Evol Biosph* 39:581–598.
- Rabbow, E., Rettberg, P., Barczyk, S., Bohmeier, M., Parpart, A., Panitz, C., Horneck, G., von Heise-Rotenburg, R., Hoppenbrouwers, T., Willnecker, R., Baglioni, P., Demets, R., Dettmann, J., and Reitz, G. (2012) EXPOSE-E: an ESA astrobiology mission 1.5 years in space. *Astrobiology* 12:374–386.
- Romanzin, C., Arzoumanian, E., Es-Sebbar, E., Jolly, A., Perrier, S., Gazeau, M.C., and Bénilan, Y. (2010) Combined experimental and theoretical studies on methane photolysis at 121.6 nm and 248 nm—implications on a program of laboratory simulations of Titan's atmosphere. *Planet Space Sci* 58:1748–1757.
- Schwell, M., Jochims, H.W., Baumgärtel, H., and Leach, S. (2008) VUV photophysics and dissociative photoionization of pyrimidine, purine, imidazole and benzimidazole in the 7–18 eV photon energy range. *Chem Phys* 353:145–162.
- Smith, N.S. and Raulin, F. (1999) A box model of the photolysis of methane at 123.6 and 147 nm. Comparison between model and experiment. *J Photochem Photobiol A Chem* 124:101–112.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Cottin, H., and Raulin, F. (2009) Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface ultraviolet radiation conditions. *Astrobiology* 9:543–549.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., and Cottin, H. (2010a) UVolution, a photochemistry experiment in low Earth orbit: investigation of the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions. *Astrobiology* 10:449–461.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Noblet, A., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Person, A., Raulin, F., Chaput, D., and Cottin, H. (2010b) UVolution, a photochemistry experiment in low Earth orbit: investigation of the photostability of carbonates exposed to

AN ASTROCHEMISTRY LABORATORY IN LEO

425

- martian-like UV radiation conditions. *Planet Space Sci* 58:1617–1624.
- Takagi, S., Chihara, H., and Seki, S. (1959) Vapor pressure of molecular crystals. 13. Vapor pressure of alpha-glycine crystal—the energy of proton transfer. *Bull Chem Soc Jpn* 32:84–88.
- Ten Kate, I.L. (2010) Organics on Mars? *Astrobiology* 10:589–603.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B., and Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the martian surface. *Meteorit Planet Sci* 40:1185–1193.
- Thuillier, G., Floyd, L., Woods, T., Cebula, R., Hisenrath, E., Herse, M., and Labs, D. (2004) Solar irradiance reference spectra. In *Solar Variability and Its Effects on Climate*, edited by J.M. Pap and P. Fox, American Geophysical Union, Washington DC, pp 171–194.

Address correspondence to:

Hervé Cottin

LISA

Universités Paris Est Créteil and Paris Diderot

CNRS

Institut Pierre Simon Laplace

UMR 7583

61 avenue du Général de Gaulle

94014 Créteil cedex

France

E-mail: herve.cottin@lisa.u-pec.fr

Submitted 21 October 2011

Accepted 14 April 2012

ANNEXE K : Short English version

Search for clues of life or habitability on Mars: Laboratory simulation of the evolution of organic molecules at the surface of Mars

The aim of this appendix is to present a synthesis of each chapter of the manuscript.

K.1. CHAPTER 1: MARS AND THE QUESTION OF THE ORIGIN OF LIFE328

K.2. CHAPTER 2: CARBONACEOUS MATTER THROUGH THE HISTORY OF MARS: OVERVIEW OF ITS SOURCES, SINKS AND RESERVOIRS, AND OF ITS SEARCH TODAY.....329

K.2.1. Carbonaceous matter through the history of Mars 330

K.2.2. Organic molecules potentially brought or produced at the surface of Mars..... 333

K.2.3. Evolutionary processes of organic molecules at the surface of Mars 337

K.2.4. The search for organic molecules on Mars today 340

K.3. CHAPTER 3: SIMULATION AND CHARACTERIZATION OF THE EVOLUTION OF ORGANIC MOLECULES IN MARS-LIKE ENVIRONMENTAL CONDITIONS: OBJECTIVES, STRATEGY, MATERIAL AND METHODS.343

K.3.1. Objective, expected results and experimental strategy 343

K.3.2. The MOMIE simulation setup 345

K.3.3. Samples preparation 347

K.3.4. Samples analyses before, during and after simulation 348

K.4. CHAPTER 4: CHEMICAL EVOLUTION OF ORGANIC MOLECULES UNDER MARS-LIKE UV RADIATION AND OXIDATION349

K.4.1. Evolution of pure organic molecules subjected to UV radiation only at Martian temperature and pressure conditions..... 350

K.4.2. Evolution of organic molecules in the presence of nontronite subjected to UV radiation at Martian temperature and pressure conditions 358

K.5. CHAPTER 5: CONCLUSION360

K.5.1. Evolution of organic molecules due to UV radiation and oxidation processes on Mars..... 361

K.5.2. Perspectives for future laboratory simulations 362

K.5.3. Laboratory data to guide and discuss *in situ* analyses at Mars... 363

K.1. Chapter 1: Mars and the question of the origin of life

The question of the origin of life is one of the greatest challenges of contemporary science. How have formed, from very simple materials, the first living systems? Since the 1950s, experimental works are carried out in laboratories to understand how basic carbon molecules, abundant in the universe, have led to the formation of these collections of complex macromolecules able to keep out of thermodynamic equilibrium, replicating and evolving, called "life".

Along with this experimental approach, known as "prebiotic chemistry", understanding the origin of life also requires the study of the environmental and temporal conditions allowing the emergence of life. The combination of three ingredients seems necessary to allow the emergence of life on a planetary object: water in the liquid state, organic molecules and energy sources. The study of the oldest terrestrial rocks indicates that these conditions were met shortly after the formation of our planet. However, the number and the quality of these records are limited, due to the constant renewal of the surface of the Earth through life, erosion and mostly plate tectonics.

Since the beginning of the space age in the 1960s, it is now possible to explore other environments that could have combined the conditions for the emergence of life. Among these environments, Mars is of prime interest.

Smaller than the Earth, the planet Mars quickly dissipated its internal energy and the surface activity declined early, preserving very ancient lands until today. Orbital analyses of these ancient lands, constituting nearly 50% of the surface (Figure 1-6b, page 21), show that early Mars could have experienced all the necessary conditions for the emergence of life, especially liquid water, revealed by the presence of valley networks and phyllosilicates (Figure 1-7, p.22 and Figure 1-8, p.24). Consequently, an ambitious exploration program aims to characterize the habitability, or even to search for traces of extinct or extant life, on the surface and subsurface of Mars. The detection of organic molecules is one of the most pressing goals of Mars exploration, along with the understanding of their origin and evolution. However, the current environmental conditions of the surface of Mars may be responsible for the evolution of these organic molecules. It is therefore essential to understand their chemical evolution in order to interpret past and present analyses, and to guide the future ones made by rovers or landers. Understanding the chemical evolution of organic molecules at the surface of Mars is the main goal of my thesis work.

K.2. Chapter 2: Carbonaceous matter through the history of Mars: Overview of its sources, sinks and reservoirs, and of its search today

Since its formation, Mars may have been subjected to inputs, syntheses and evolutions of organic molecules. The aim of this chapter is to provide an overview of the nature and quantity of organic molecules brought in the Martian environment by both local and external sources during the geological history of Mars. In this environment, organic molecules may have been concentrated and preserved in various locations. So we will distinguish several “reservoirs” of organics in the Martian environment. In addition to the sources, we will also evaluate the impact of organic matter sinks or evolution processes at the surface of Mars, growing in importance with the loss of the magnetic field and atmosphere. Finally, we will review the search of these organic molecules on the surface of Mars today.

K.2.1. Carbonaceous matter through the history of Mars

The Martian terrains are divided in three surface age groups on the basis of crater impact rates (Carr et Head III, 2010; Hartmann et Neukum, 2001): Noachian (from -4.1 to -3.7 Ga), Hesperian (from -3.7 to -3.0 Ga) and Amazonian (from -3.0 Ga to today). The period of time between the formation of the planet (-4.55 Ga) and the beginning of the Noachian (-4.1 Ga) is called pre-Noachian (see Figure 2-1, page 36).

In this section, we evaluate what could be the sources, reservoirs and evolutionary processes (or sinks) of organic molecules on Mars in light of the historical context derived from geological and mineralogical data (see Figure K-1).

K.2.1.1. Pre-Noachian (from -4.55 to -4.1 Ga)

Mars accreted and differentiated in just few tenths of millions of years (Brasser, 2013; Carr et Head III, 2010; Dauphas et Pourmand, 2011). Its small mass (~10% of Earth's mass) is explained by an early migration of the giant planet Jupiter more than 4.55 Ga ago, depleting the planetesimal disk at the location of Mars' orbit (Walsh *et al.*, 2012). This event, called "Grand Tack", also suggests that the early Mars was enriched in volatile compounds (water, organic compounds etc.) compared to the Earth, because of the inputs from outer solar system objects (from 2-3 AU) (Brasser, 2013). During the pre-Noachian era, Mars was subjected to large impacts: the most important one may be the cause of the north-south dichotomy (Nimmo *et al.*, 2008) (Figure 1-5, p.19). Mars also had a magnetic field as evidenced by the residual magnetization of the crust in the southern hemisphere (Connerney *et al.*, 1999), volcanic activity and maybe plate-tectonics (Breuer et Spohn, 2003). An early atmosphere, at first composed of remnant gases from the solar nebula and then mainly of CO₂ and H₂O from outgassing, could have existed but it was likely unstable due to the extreme UV flux of the young Sun. Existence of liquid water at the surface or subsurface during the pre-Noachian is possible but not strictly demonstrated, although some "deep phyllosilicates" detected from orbit could have been formed during this era (Ehlmann *et al.*, 2011; Fassett et Head, 2011).

Several sources of organic molecules could have existed during the pre-Noachian era, from exogenous deliveries to magmatic, atmospheric, hydrothermal or even biotic syntheses. But apart from some "deep phyllosilicates" whose origin is still questioned (Ehlmann *et al.*, 2013; Meunier *et al.*, 2012), the surface of Mars lacks clear geological evidence for this early period, characterised by a high cratering rate.

K.2.1.2. Noachian (from -4.1 to -3.7 Ga)

Most of the older terrains of the Martian surface date back to the Noachian era from -4.1 to -3.7 Ga. These highly cratered terrains, located in the southern hemisphere, survived to the late heavy bombardment era (LHB). Geologic records indicate high cratering, volcanic activity and erosion by liquid water during the Noachian with formation of valley networks, sedimentary deltas, lakes and phyllosilicates. An atmosphere of less than 1 bar of CO₂ may have existed during the Noachian, but its detailed composition is still unknown (Lammer *et al.*, 2013; Phillips *et al.*, 2001). The duration of water activity at the surface is also unknown: phyllosilicates are proposed as evidence for long term stability of liquid water at the surface (Poulet *et al.*, 2005), but they could also be formed by hydrothermal alteration with smaller amount of liquid water (Ehlmann *et al.*, 2011). Moreover, carbonate deposits that would have formed in liquid water bodies via dissolution and precipitation of CO₂ are not widely detected. To date, detections of carbonates in Martian meteorites and in Gusev or Leighton craters rather point to a hydrothermal formation than a precipitation in gentle surface water bodies.

To sum up, liquid water was stable at the surface of Mars during the Noachian, at least during some periods of time, and subsurface hydrothermal activity was important.

The Noachian was probably a very rich period in terms of exogenous inputs and endogenous syntheses (via the atmosphere, hydrothermalism, or even biology) of organic molecules on Mars. And unlike pre-Noachian, geological evidence from this period still exist in large numbers at the surface. Liquid water bodies could have concentrated organic molecules, particularly in **sedimentary environments**. On Earth, clay minerals are efficient in concentrating and preserving organic molecules in these environments (Hedges et Keil, 1995; Kennedy *et al.*, 2002) so it could also be the case on Mars. Organic molecules could also have been concentrated in minerals formed in **hydrothermal environments** (clays, carbonates and others) (Bradley *et al.*, 2009; Kelley *et al.*, 2005).

K.2.1.3. Hesperian (from -3.7 to -3.0 Ga)

The Hesperian period is characterized by the continuation of volcanic activity with extensive lava effusions, faulting and canyons. Approximately 30% of the surface of Mars has been renewed by volcanism during the Hesperian (Carr et Head III, 2010). Hesperian terrains also show that flowing of liquid water became scarcer at the surface. Thus, climatic conditions on the surface significantly changed during the Hesperian, the whole Mars becoming colder, the atmosphere thinner, and liquid water less stable at the surface. Apart some catastrophic floods forming large outflow channels (Lasue *et al.*, 2013), liquid water mainly underwent evaporation, forming evaporites such as sulphates or halite

(Bridges et Grady, 1999; Squyres *et al.*, 2004), or percolation into the soil. Water ice became extensive at the surface in several regions (Head *et al.*, 2004; Head et Pratt, 2001).

The loss of surface conditions suitable for liquid water likely diminished the endogenous sources of organics during the Hesperian, molecules being -at the surface- mostly concentrated in **hydrothermal or evaporitic environments**. The loss of the atmosphere also induced the emergence of new environmental conditions such as **ultraviolet radiations, energetic particles and oxidants** likely to impact the organic molecules reservoirs of the surface.

K.2.1.4. Amazonian (from -3.0 Ga to today)

The transformation of the planet Mars in a cryosphere has continued and was finalized during the Amazonian. This last period covers two thirds of the geological history of Mars until today. Due to the cold and arid conditions and the decline of volcanic activity compared to previous periods, the vast majority of the surface of Mars has changed very little since 3.0 billion years ago. Signs of the most notable activities are due to the action of the wind and of water ice, freezing or sublimating depending with the seasons and the obliquity (Byrne *et al.*, 2009; Feldman *et al.*, 2004; Forget *et al.*, 2006; Milkovich et Head, 2005; Smith *et al.*, 2009). In this environment, the main source of organic molecules was the meteoritic and micrometeoritic input, enriching the **regolith** and the **water ice deposits** in organics. Ultraviolet radiations, energetic particles and oxidants, emerging during the Hesperian, may have induced the evolution of organic molecules during the entire Amazonian era.

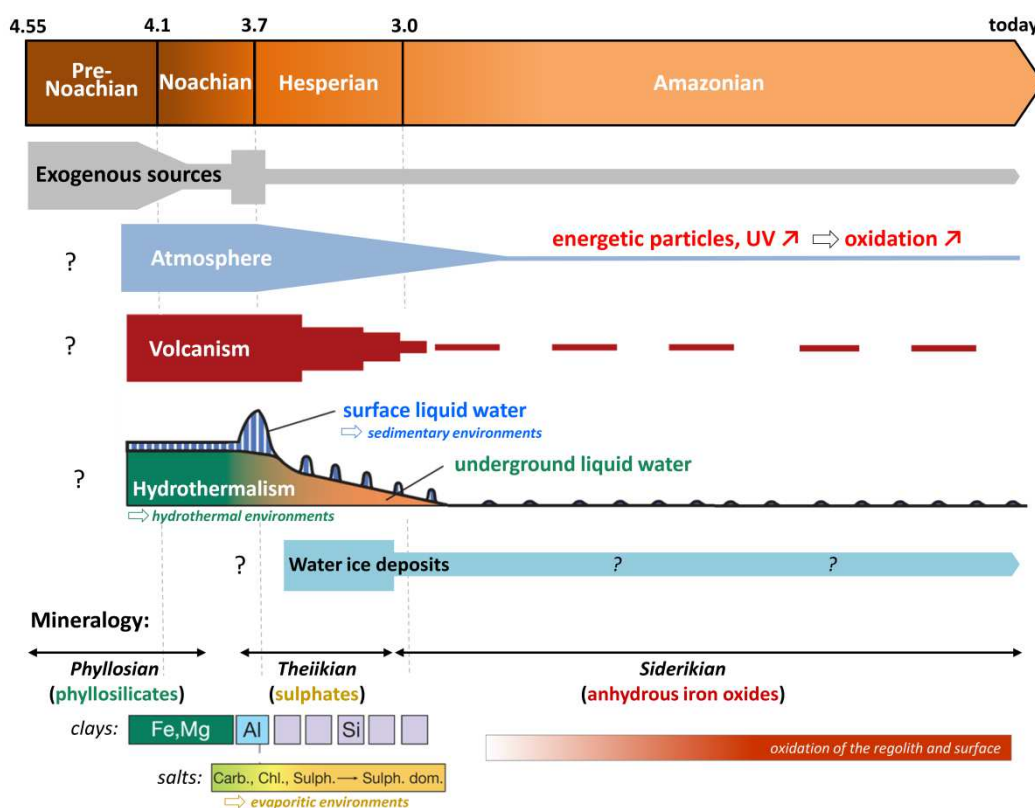


Figure K-1 : Chronology of the history of Mars from -4.55 billion years to the present, from (Carr et Head III, 2010; Ehlmann *et al.*, 2011), and its implications on sources, evolutionary processes (sinks) and reservoirs of organic molecules listed in Table K-1. Abbreviations: Carb., carbonates; Chl., chlorites; Sulph., sulphates.

K.2.2. Organic molecules potentially brought or produced at the surface of Mars

Throughout its history, Mars was subjected to exogenous and endogenous sources of organic molecules. What are the mechanisms behind these sources, and the nature and quantity of molecules they brought?

K.2.2.1. Exogenous sources

Like other bodies of the Solar System, Mars continuously receives materials from the interplanetary medium in the form of interplanetary dust particles (IDP) (10-100 μm), micrometeorites (10 μm -2 mm), meteorites (> 2 mm), comets or asteroids (few meters to few kilometers) (Rubin et Grossman, 2010).

These materials contain organic matter in the form of a soluble fraction, whose molecular fragments can be analysed via extraction using solvents of the organic chemistry lab, and an insoluble fraction that cannot be extracted by solvents.

Most of meteorites contain only 0.1 wt% of carbon, but 4.6 % of them, called carbonaceous chondrites, contain ~2.5 wt% of carbon (Bischoff et Geiger, 1995). In carbonaceous chondrites, organic matter is mostly, from 75 to 99%, in the form of insoluble organic matter, and from 1 to 25% in the form of soluble species (Gilmour *et al.*, 2003). The insoluble organic matter (IOM) of the Murchison meteorite is composed of highly substituted hetero-aromatic moieties with highly branched aliphatic chains (see Figure 2-9, page 53) (Derenne et Robert, 2010). Concerning the soluble fraction, it consists of a mixture of organic molecules such as carboxylic acids, amino acids, linear (alkanes) or aromatic hydrocarbons (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) -the three most abundant ones- and also alcohols, ketones, amines, or nitrogen heterocycles (see Figure 2-10, page 54) (Botta et Bada, 2002; Pizzarello *et al.*, 2006; Sephton, 2002).

Micrometeorites generally contain between 0.8 and 2.5 wt% carbon (Matrajt *et al.*, 2003; Maurette *et al.*, 2000), but some of them, called ultracarbonaceous micrometeorites, contain up to 55 wt% carbon (Dobrica *et al.*, 2009). In these micrometeorites, like in IDPs containing ~10 wt% carbon (Flynn *et al.*, 2004), most of the organic matter is present as IOM in the form of solid aggregates, or thick (20 to ~500 nm) coatings “gluing” the mineral grains together (cf. Figure 2-11, page 55) (Flynn *et al.*, 2003).

Similarly to the Earth, micrometeorites and IDPs are deposited at the surface of Mars with a flux three orders of magnitude higher than that of meteorites (cf. Figure 2-12, page 57) (Anders, 1989; Love et Brownlee, 1993; Maurette *et al.*, 2000). Flynn (1996) estimates the current micrometeoritic influx of 2.4×10^9 g year⁻¹. Assuming an average content of carbon of 10 wt%, it gives a current carbon influx of 2.4×10^8 g year⁻¹. This flux may have been several orders of magnitude higher during the pre-Noachian and Noachian periods (Chyba et Sagan, 1992).

Consequently, exogenous delivery constitutes a major source of organic carbon on the surface of Mars, even today. Now what is the fate of the organic matter brought in the Martian environment by this constant influx?

K.2.2.2. Production in the atmosphere

Organic molecules could have been synthesised in the early Martian atmosphere by energy sources such as ultraviolet light or heating sources (electrical discharges, impact-shocks). Small molecular precursors produced in the atmosphere can form heavier molecules like amino acids, various nitrogen bearing compounds and also insoluble

organic materials (see Figure 2-14, p.60). Such atmospheric syntheses were efficient only if the composition of the atmosphere was reduced ($\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$) (Miller, 1953), or neutral ($\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$) (Cleaves *et al.*, 2008). The content of reduced compounds in the past Mars' atmosphere is unknown, but H_2S could have been produced by volcanism (Parker *et al.*, 2011) and the tentative detection of CH_4 in 2003 (Mumma *et al.*, 2009) might indicate that this gas once played a role on Mars. However, it is proposed that the Martian atmosphere was more likely composed of neutral species, mainly CO_2 , H_2O and N_2 during the pre-Noachian and Noachian periods (Lammer *et al.*, 2013). Since the loss of most of the atmosphere and the oxidizing nature of the current one, only small organic molecules could be produced via photocatalysis on minerals (Hubbard *et al.*, 1973).

The quantity of organic molecules produced via atmospheric syntheses could have been of the same order of magnitude than the exogenous delivery if the early Martian atmosphere was neutral, and may have been dominant if reduced species were present (Chyba et Sagan, 1992).

K.2.2.3. Hydrothermal syntheses

The geology and mineralogy of the Martian surface indicate that hydrothermal environments, i.e. places where water heated at high temperature by the geothermal flux alters rocks, have existed on Mars (Figure 2-16, page 65). Organic molecules can be produced in these environments as shown by the analysis of terrestrial analogues (Konn *et al.*, 2009; Lang *et al.*, 2010) and laboratory works (Ferris, 1992; Holm et Andersson, 2005; McCollom, 2013; Simoneit, 2004). Alteration of olivine by water at 400°C , via the serpentinization reaction, produces dihydrogen H_2 which can react with dissolved CO_2 to form hydrocarbons and carboxylic acids by Fischer-Tropsch reactions (Figure 2-15, page 64). Thermal decomposition of iron carbonates at $300\text{-}400^\circ\text{C}$ can also produce organic molecules (Sephton et Hazen, 2013).

These hydrothermal syntheses may have been important on Mars until the end of the internal dynamo 3.6 to 3.7 billion years ago (Chassefière *et al.*, 2013; Mangold *et al.*, 2012; Milbury *et al.*, 2012). Alteration minerals like serpentine, carbonates, or some smectites detected on Mars constitute the main reservoirs where traces of organic molecules produced by hydrothermal activity may have been preserved (Bridges et Schwenzer, 2012; Ehlmann *et al.*, 2010; Ehlmann *et al.*, 2011; Morris *et al.*, 2010; Quantin *et al.*, 2012).

K.2.2.4. Syntheses in the magma

Crystallization of magma can lead to the precipitation of carbon in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on Mars, as shown by theoretical works (Zolotov et Shock, 2000) and by the finding of abiotic macromolecular carbon phases associated with small oxide grains in 11 Martian meteorites (Steele *et al.*, 2012). So the widespread formation of basalts on Mars could have produced PAH inside these rocks during their formation.

K.2.2.5. Biological origin

Early Martian environment may have provided favorable conditions for the emergence and development of life. Consequently, the possibility of a biological production of organic molecules must be taken into account as a potential endogenous source on Mars. Due to temporal and spatial limitations of these favorable conditions, chemoautotroph life forms, producing their energy through geological processes, are more likely to have existed on Mars (Michalski *et al.*, 2013; Summons *et al.*, 2011).

The dry mass of a microbial cell is composed of 73% of proteins and nucleic acids (DNA, RNA), constituted of amino acids and nucleotides. The remaining 27% are polysaccharides, lipids (various types of molecules constituting the membrane) and precursors (Figure 2-17, page 68) (Alberts, 2005). Among these molecules constitutive of extant life, only a small fraction (< 1%) can be preserved over geological time (Sephton et Hazen, 2013). This resistant fraction is composed of some lipids (squalene, hopanoids), peculiar molecules contained in proteins (porphyrins) and also extracellular polymeric substances mainly composed of polysaccharides (Eigenbrode, 2008; Parnell *et al.*, 2007; Summons *et al.*, 2008; Suo *et al.*, 2007). These molecules are transformed via diagenesis processes over geological time and for some of them, called biomarkers, the remaining molecular structure can be unequivocally attributed to biological synthesis (geohopanoids for example) (see Figure 2-18, page 70).

If biological syntheses ever occurred on Mars, their molecular traces must be searched in minerals formed in liquid water (carbonates, silicate cherts), and especially those that could have formed in long term sustaining liquid water like phyllosilicates (Bishop *et al.*, 2013; Farmer et Des Marais, 1999; Orofino *et al.*, 2010; Summons *et al.*, 2011; Westall *et al.*, 2011).

K.2.3. Evolutionary processes of organic molecules at the surface of Mars

Since the loss of the magnetic field and the declining atmosphere, harsh environmental conditions emerged at the Mars surface (energetic particles, UV radiation, oxidants) and could have narrowed or changed the inventory of organic compounds at the current surface or subsurface of Mars. What are these evolutionary processes and what could be their impacts on organic molecules on Mars?

K.2.3.1. Solar Energetic Particles and Galactic Cosmic Rays

Because Mars lacks a global magnetic field and a dense atmosphere, its surface receives a higher flux of energetic particles than the Earth. These energetic particles, mainly protons, electrons and nuclei, are Solar Energetic Particles (SEP), emitted by the Sun during coronal mass ejections for example, and Galactic Cosmic Rays (GCR), particles accelerated to very high energies by supernova, pulsars etc. from outside the Solar System. Most of these particles have energies of the order of 100 MeV, but some GCR can reach energies of the order of 10^{20} eV (Figure 2-20, page 72). The collision of such energetic particles with organic molecules, for which the binding energy is of the order of the eV, has a strong probability to lead to the decomposition, or at least to the transformation, of these molecules.

Kminek and Bada (2006) show experimentally that small amino acids (< 100 u) are more resistant toward gamma-rays than heavier amino acids, and give volatile products. But Pilling *et al.* (2012) tentatively detected the formation of peptide bonds consecutive to 1 MeV irradiation of solid glycine, suggesting that the formation of heavier molecules could also be possible. Quantitatively, these experiments show that giving their extrapolated flux at the surface of Mars, SEP et GCR act within 100 millions of years timescale (Gerakines *et al.*, 2013; Kminek et Bada, 2006; Pavlov *et al.*, 2012; Pilling *et al.*, 2012).

K.2.3.2. Ultraviolet radiation

Due to a very thin ozone layer, ultraviolet radiation from below 300 nm can penetrate the atmosphere of Mars, being absorbed mainly by carbon dioxide (see Figure 2-22, page 75). Theoretical models have shown that the absorbance by atmospheric carbon dioxide prevent any photon of wavelength lower than 190 nm to reach the surface of Mars (Cockell et Andradý, 1999; Cockell *et al.*, 2000; Kuhn et Atreya, 1979; Patel *et al.*, 2004; Patel *et al.*, 2003; Patel *et al.*, 2002; Rontó *et al.*, 2003). This UV transmission

property of the atmosphere may be approximately constant since the beginning of the Amazonian, 3.0 Ga ago.

These photons, of energy similar to that of molecular bond (200 nm ~ 6eV), can be absorbed by organic molecules and then these molecules can store or evacuate this excess of energy through various de-excitation processes (photoluminescence, vibrational deactivation, internal conversion, energy transfer, photodecomposition etc.). Among these multiple de-excitation processes, only the dissociation will have an impact on the structure of the molecule. Therefore, the study of the evolution of organic molecules under the effect of ultraviolet radiation reaching the surface of Mars consists in determining the structural changes for some molecules or to identify suitable molecular structures to store or dissipate energy without dissociating.

Several simulation experiments were conducted in the laboratory since the late 1970s in order to study the chemical evolution of organic molecules directly exposed to the UV flux reaching the surface of Mars. Table 2-2 (page 81) presents a summary of the results of these experiments. These results show that the exposure of organic molecules to Martian UV induces their evolution in a few tens or hundreds of hours (under constant maximum lightning) against 100 millions of years for energetic particles. Thus, even if the energy of UV photons is much smaller than that of an energetic particle, their higher flux gives to UV photons a major role in the chemical evolution occurring at the surface of Mars.

Existing experimental results also reveal disparities between half-lives obtained for the same molecule by different experiments, and there are still many unknowns about the chemical nature of the end-products of evolution. These observations raise questions about the influence of the nature of the samples, the source of UV irradiation and the extrapolation of experimental data to UV flux at the surface of Mars. As part of this thesis work, each of these questions will be investigated (see chapter 3).

K.2.3.3. Oxidation processes

The surface and subsurface of Mars may be subjected to oxidation processes due to the presence of oxidant species produced in the atmosphere or in the soil, and charge-transfer reactions triggered by mineral surfaces.

Hydrogen peroxide H_2O_2 produced in the Martian atmosphere via water vapour photolysis (Encrenaz *et al.*, 2012), or potentially closer to the surface via triboelectric events (Atreya *et al.*, 2007) and water frost (Davila *et al.*, 2008; Huguenin *et al.*, 1979), may be adsorbed on surface grains and diffuse in the subsurface. Directly exposed to UV, H_2O_2 can undergo photolysis giving two hydroxyl radicals. In the absence of UV, H_2O_2

can be reduced by ferrous iron (Fe^{2+}), producing hydroxyl radicals via the Fenton reaction. Hydroxyl radicals $\text{HO}\cdot$ are one of the most powerful oxidant that can react with organic molecules. These oxidation reactions could take place in the Martian regolith, particularly if appropriate conditions for the formation of water mono-layers are met (Möhlmann, 2010; Möhlmann, 2004). Benner *et al.* (2000) proposed that the end-products of the oxidation of meteoritic organics by $\text{HO}\cdot$ should be benzenecarboxylic and acetic acids. Very few experiments have been done to simulate the oxidation processes organic molecules may undergo in the Martian environment (Garry *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2011; McDonald *et al.*, 1998).

Other oxidation reactions can occur at the surface of Mars via charge transfers on mineral surfaces, due to the existence of free electrons or holes in the mineral matrix because of its semiconductor nature (photo-catalysis) or because of its interaction with energetic particles (Quinn et Zent, 1999). Photo-catalysis experiments have shown that carboxylic acids, amino acids and peptides adsorbed on iron and titanium oxides are decomposed into CO_2 and CH_4 (Shkrob et Chemerisov, 2009; Shkrob *et al.*, 2010).

Among many other oxidants that have been proposed to be present at the surface of Mars, only magnesium perchlorates (MgClO_4) have been definitely detected (Archer *et al.*, 2013; Hecht *et al.*, 2009). Perchlorates are strong oxidants at high temperature, but at Martian temperatures they do not easily oxidize organic molecules (Hecht *et al.*, 2009). However, the formation of more reactive derivatives ($\text{ClO}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$) under the effect of UV or energetic particles cannot be excluded (Quinn *et al.*, 2013).

Eventually, the extent of these potential oxidation processes at the surface of Mars is still poorly constrained. Recent analyses performed by the Phoenix lander (Quinn *et al.*, 2011), along with pictures of the MER rovers Spirit and Opportunity (Bibring *et al.*, 2006) and the preliminary drilling results of the MSL Curiosity rover (Mahaffy *et al.*, 2013) tend to an oxidation that could be limited to few millimetres. Phoenix chemical analyses indicate that if compounds with high redox potential (like peroxides, Fe^{2+} etc.) are present in the regolith, they represent less than 1 ppm (Quinn *et al.*, 2011).

K.2.4. The search for organic molecules on Mars today

K.2.4.1. Reservoirs of organic molecules: contributions of sources and preservation potential

The study of the geological history of Mars (see section 2.2) allowed us to identify several "reservoirs" of organic molecules in the Martian environment, each characterized by a particular mineralogy:

- sedimentary environments (phyllosilicates, carbonates)
- evaporite (sulfates, halides)
- hydrothermal environments (silica, serpentine, carbonate, phyllosilicates)
- the regolith (magmatic minerals, iron oxides and others, clays)
- deposits of water ice,
- and, to a lesser extent, basaltic rocks.

During the geological history of the planet, each of these reservoirs has been provided by sources (endogenous or exogenous, biotic and abiotic) and evolutionary processes or sinks (consecutive to the Martian global change) of organic molecules, as detailed above.

Table K-1 presents an overview of the relationships between sources, sinks and reservoirs of organic molecules on Mars.

Table K-1: Assessment of the relationships between sources, sinks and reservoirs of organic molecules at the surface or near subsurface of Mars. The number of * gives an indication of the abundance of sources in each reservoirs: *** = major source, ** = potentially abundant source * = possible source, * = less likely source or may be possible through exchanges between reservoirs. In the "Sinks" column, the number of + indicates the depth of the reservoir impacted by the process: + = superficial impact (a few micrometers or nanometers), ++ = impact on several centimeters or meters (it depends on the depth of penetration and the dynamics of the environment: wind, craters), but they do not account for the kinetics. Preservation potentials are from Summons *et al.* (2011). Abbreviations: PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons, UV = ultraviolet radiation, GCR and SEP = energetic particles including galactic cosmic rays (GCR) and solar energetic particle (SEP).

<i>Sources of organic molecules in the Martian environment</i>					<i>Molecules evolution</i>		
<i>Reservoirs that may have concentrated organic molecules and overview of their mineralogy:</i>	Exogenous	Atmospheric	Hydrothermal	Biologic	Magmatic	Preservation potential(s) of the organic molecules	Sinks
	insoluble organic matter, PAH, carboxylic acids, amino acids etc.	amino acids, nitrogen bearing molecules, insoluble organic matter etc.	Hydrocarbons, PAH, fatty acids, amino acids, nitrogen heterocycles etc.	amino acids, nucleobases, saccharides, porphyrins, biomarkers (geohopanoids etc.)	hydrocarbons, PAH	UV oxidation	GCR and SEP
Sedimentary environments phyllosilicates carbonates	**	**	*	**	*	High surface area (clays) for adsorption, rapid burial	+ + +
Evaporitic environments sulphates halites	**	**	*	*	*	adsorption, co-precipitation of mineral/molecules, rapid burial	+ + +
Hydrothermal environments silica serpentine carbonates phyllosilicates	*	*	***	**	*	adsorption, co-precipitation, mineral encapsulation	+ + +
Regolith Magmatic minerals, silica, iron oxide, phyllosilicates	***	*	*	*	*	wind erosion, impact gardening and consecutive excavation or burial	+ + +
Water ice deposits	***	*	*	*	*	burial, but dependent on climate changes	+ + +
Basalts	*	*	*	*	**	co-precipitation of mineral and molecules	+ + +

K.2.4.2. Current situation of the search for organic molecules on Mars

In view of the potential sources and reservoirs (Table K-1), there is little doubt that organic molecules have been delivered or produced on Mars and are still present in the current Martian environment. The analysis of Martian meteorites found on Earth seems to confirm the presence of molecules such as polycyclic aromatic hydrocarbons or amino acids (Callahan *et al.*, 2013; Steele *et al.*, 2013; Steele *et al.*, 2012).

However, no definitive detection has been done to date by *in situ* exploration missions Vikings 1 and 2 (1976) and Phoenix (2008). Initial analysis of the results of the Viking landers concluded to the absence of organics, but the recent detection of perchlorates by Phoenix leads to the re-interpretation of Vikings results (Navarro-González *et al.*, 2010; Navarro-Gonzalez *et al.*, 2011). Thermal decomposition of the perchlorates during heating of the soil samples may have induced the transformation of potential organic molecules present in the soil in chlorinated compounds (chloromethane and dichloromethane) detected by Vikings, and initially thought to be terrestrial contaminants (Archer, 2010; Biemann *et al.*, 1976; Biemann *et al.*, 1977; Navarro-González *et al.*, 2010; Steininger *et al.*, 2012; Steininger *et al.*, 2013). This re-analysis of the Viking results suggests a surface reservoir of organic carbon at the ppm level. Now, what could be the chemical nature and the dynamic of this reservoir?

We have highlighted a number of potential sources of organic molecules on Mars in this chapter. But how do these molecules evolve under the influence of current environmental conditions at the surface of Mars? **What is the time scale of these evolutionary processes? What types of molecules would have been preserved?**

In order to provide some answers to these questions, I performed during this thesis simulation experiments in the laboratory aiming to understand the chemical evolution of organic molecules on the surface of Mars. Among the current environmental conditions likely to have an impact on organic molecules, **ultraviolet radiations** as well as **oxidation processes** may be the main drivers of this chemical evolution at the surface and in dynamic environment like the regolith, whereas energetic particles (GCR and SEP) act on much longer time scales.

Consequently, **I focused my work on the influence of ultraviolet radiation and oxidation on the evolution of organic molecules selected as representative of the sources**, particularly those from exogenous delivery, and potentially resistant to Mars environmental conditions. This experimental work is presented in the next chapter.

Finally, in order to make my experimental work even more relevant with respect to the current research of organic molecules at the surface of Mars, I conducted experiments in the presence of a representative mineral phase found in landing sites selected for the

current and future *in situ* analyses. Indeed, unlike previous missions that have landed in relatively young terrains, where only regolith was available for analysis, the current Mars Science Laboratory (MSL) and future missions (ExoMars, "MSL 2" etc.) aim to analyze other reservoirs where organic molecules could be concentrated more efficiently, like clay minerals for example. Consequently, this work will also study the **evolution of organic molecules interacting with nontronite**, a smectite clay detected in abundance in the Gale crater, under simulated conditions of the surface of Mars.

K.3. Chapter 3: Simulation and characterization of the evolution of organic molecules in Mars-like environmental conditions: objectives, strategy, material and methods.

The objective of this study is to unveil the qualitative and quantitative evolution of organic molecules in their mineral environment, subjected to Mars-like UV radiation and resulting oxidative chemistry, at mean Martian temperature and pressure. This chapter presents the experimental work carried out in order to reach this objective. The choice of the experimental targets: six organic molecules and one mineral phase, is specified. The simulation setup (MOMIE) used for this study is described, as well as optimizations and calibrations made during this work. Finally, the complete course of a typical experiment is described, from the preparation of samples to their analyses before, during and after the simulations. These calibrations and sample characterizations are essential to determine the qualitative (changes in the molecular structure) and quantitative (kinetics, quantum yield of dissociation) results relative to the evolution of molecules under Mars simulated conditions.

K.3.1. Objective, expected results and experimental strategy

We showed in chapter 2 that UV photons play a major role in the chemical evolution occurring at the surface of Mars, acting at much smaller timescale than energetic particles. Moreover, the impact of the mineral matrix in which the organic molecules are embedded, especially due to oxidation processes, is weakly documented. Consequently, the objective of this work is to provide some answers to this question: **What is the evolution of organic molecules in their mineral environment, subjected to Mars-like UV radiation and oxidative chemistry, at mean Martian temperature and pressure?**

In order to document this evolution both qualitatively and quantitatively, we will gather the following data:

- The **changes in the molecular structure** as a result of simulated Martian environmental conditions (resistance, dissociation, polymerization, nature of the products),
- The **kinetics of molecular evolution** at the surface of Mars, the timescale of molecules transformation,
- The **photodissociation quantum yields**, which is the probability for a molecule to dissociate after the absorption of a photon. This is a key parameter for global numerical models aiming to determine the concentration of the reservoir of organic molecules on Mars (Moores et Schuerger, 2012; Stoker et Bullock, 1997).

In order to distinguish the effect of the interaction between organic molecules and minerals, the experimental strategy was divided in two phases:

- phase 1: exposition of samples of pure organic molecules to UV only,
- phase 2: exposition to UV of samples of organic molecules interacting with a mineral phase.

Organic and mineral targets chosen for the simulations must be relevant in the context of the Martian environment.

The molecular targets have been chosen via two criteria: they must be **representative of endogenous and exogenous sources** and **potentially resistant** to the environmental conditions of the surface of Mars.

- **Glycine**, the simplest amino acid, whose evolution in Martian surface context was extensively studied (see Table 2-2, page 81) is here taken as a reference to validate the experimental setup,
- **Urea** was chosen for this study because of its resistant capabilities toward oxidation and radiations (Masuda, 1980; Navarro-Gonzalez *et al.*, 1989; Negron-Mendoza *et al.*, 1986). It is also one of the simplest organic molecules and can be produced via multiple chemical pathways in various environments (see references § 3.2.1.2).
- **Chrysene**, a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) because of the ubiquity and abundance of these molecules in space (Botta et Bada, 2002; Pizzarello *et al.*, 2006; Salama, 2008; Sephton *et al.*, 2004), and their consecutive delivery via exogenous sources on Mars, along with endogenous sources (Steele *et al.*, 2012)

(cf. § K.2.2.1 and K.2.2.4). Chrysene ($C_{18}H_{12}$) is one of the most abundant PAH detected in carbonaceous chondrites and micrometeorites (Clemett *et al.*, 1998).

- **Adenine**, a purine nucleobase because of its likelihood synthesis and/or input to the Martian surface (Callahan *et al.*, 2011; Roy *et al.*, 2007). Moreover, nucleobases and particularly adenine are known to exhibit photostability over a wide range of UV excitation energies (Barbatti et Ullrich, 2011; Perun *et al.*, 2005; Errera, 1952; Setlow et Boyce, 1960; Wang, 1976).
- **Mellitic acid**, because it has been proposed as an oxidation end-product of organic matter brought by meteorites delivered to Mars (Benner *et al.*, 2000) and because its evolution under Mars-like UV has shown the production of a resistant compound via dehydration (Archer, 2010; Stalport *et al.*, 2009). But the precise structure of this resistant dehydration product of mellitic acid is still unknown: it could be the result of an intra-molecular or inter-molecular dehydration giving benzenhexacarboxylic acid trianhydride or a heteropolymer of anhydride respectively (see Figure 3-1, page 109). In the present study we chose to test the photostability of **benzenhexacarboxylic acid trianhydride** (mellitic anhydride) when submitted to simulated Martian ultraviolet light, in order to precise the nature of the photoresistant product of mellitic acid.

Concerning the mineral target, I chose to focus my work on **nontronite**, because it is a phyllosilicate (one of the mineral most capable of concentrating and preserving organics, see chapter 2) whose spectral signature is widespread at the surface of Mars (see Figure 3-2, page 110) (Ehlmann *et al.*, 2013; Ehlmann *et al.*, 2011; Mustard *et al.*, 2008), especially in Gale crater (Grotzinger *et al.*, 2012).

K.3.2. The MOMIE simulation setup

The MOMIE (for Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution) setup has been developed since 2005 at the LISA laboratory (Stalport *et al.*, 2008). The current setup combines a representative simulation of the Martian environmental conditions (UV range and spectrum, temperature and pressure) along with the capability to conduct *in situ* qualitative and quantitative chemical analyses during the simulation via infrared transmission spectroscopy. During my first thesis year, I contributed to the validation and qualification of this last version of the setup with Audrey Noblet (Noblet, 2011).

My second thesis year was dedicated to the optimization of both the setup and the experimental protocols described below. These optimizations of the simulation setup were:

- the **extension of the simulation duration** enabling a better insight into the chemical evolution of the exposed organics,
- the **installation of a mass spectrometer** to complete the analytical power of the setup by analysing the gases emitted by the sample during its evolution (unfortunately, at the time of writing no result has been obtained from this device for technical reasons) (see section 3.4.5.2),
- the **characterization of the luminous flux** reaching the sample **and the monitoring of its changes** over the duration of the experimental phases. These calibrations are essential in order to compare the results of experiments made at different times and to extrapolate the kinetic parameters to the solar flux received at the surface of Mars (see below).

The description of the MOMIE setup, along with calibration experiments are presented in English in the article “Chemical evolution of organic molecules under Mars-like UV radiation conditions simulated in the laboratory with the ‘Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution’ (MOMIE) setup” (Poch *et al.*, accepted in Planetary and Space Science) in annexe J (page 294). The article includes:

- a detailed description of the MOMIE setup in part 3.1 (page 296),
- the UV flux characterization in part 3.4 (page 298).

Only calibration simulations performed on glycine samples are presented in this article. Following simulations carried out during a period of several months revealed a significant decrease of the UV flux emitted by the lamp. This variability of the UV flux was due to ageing of the bulb and of the optics when submitted to high dose of ultraviolet radiations.

To insure accurate kinetical measurements, we monitored the variability of the ultraviolet flux from our lamp by performing repeated simulation experiments on identical glycine deposits during the course of the experimental work presented in this manuscript. These experiments enable us to determine (see how in part 4.1.1.2) the photolytic constant $J_{glycine} = \int_{\lambda} \Phi_{glycine \lambda} \cdot \sigma_{glycine \lambda} \cdot F_{\lambda} \cdot d\lambda$ with $\Phi_{glycine \lambda}$ the quantum yield of photodissociation of glycine (molecule.photon⁻¹), $\sigma_{glycine \lambda}$ the absorption cross section of glycine (cm².molecule⁻¹), F_{λ} the photon flux received by the sample (photon.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹). As a first approximation, we do not take into account the wavelength dependence, so we assume that the photolytic constant $J_{glycine}$ is proportional to the photon flux F_{λ} . Thus by performing irradiation of identical glycine deposits (" $\Phi_{glycine \lambda} \cdot \sigma_{glycine \lambda}$ " remains constant) spread over the course of our experiments, we follow the relative variations of

the photon flux F_λ reaching our samples from 200 to 250 nm (maximum absorption range for glycine, see Figure 4-4, page 161). Kinetic values presented in this article are corrected from the variation of the photon flux measured by this method.

Additionally, a variability of the UV flux due to the geometrical configuration of the beam was also identified (see appendix B). The uncertainty on the UV flux derived from this variability source was also integrated in the calculation of the kinetic parameters, leading to higher error bars for the results presented in this manuscript compared to the results presented in the article.

K.3.3. Samples preparation

The samples studied in the MOMIE setup consist of thin layers of pure organic molecule (~10 to 100 nm) or of a layer of organic molecule with nontronite (few micrometers) on a magnesium fluoride window (MgF_2) of 25.4 mm in diameter for 2.5 mm thickness (Figure 3-7, page 119). Samples must be thin enough to allow to quantify the decay of the irradiated molecules by preventing saturation of the infrared signal in transmission mode and being sufficiently transparent in the 190-400 nm ultraviolet range, allowing the determination of molecular kinetic parameters. After preparation, samples are fixed inside the MOMIE reactor (label E in Figure 3-5, page 116).

Pure organic molecules samples

The pure organic molecule samples studied in the MOMIE device consists of a thin layer of pure organic molecule deposited on an MgF_2 optical window.

The deposition of this thin layer is performed by sublimation and recondensation in a separate reactor (see Figure 3-15, page 134) (Guan *et al.*, 2010). Briefly, the powder of the organic molecule is put in an oven heated under vacuum (10^{-4} mbar) to the controlled temperature so that the molecule slowly sublimates and homogeneously recondensates on the optical window put directly above the oven. This technique leads to homogeneous thin deposits of the order of ~10 to 100 nm. The organic film thickness is measured:

- by *in situ* interferometry during its deposition (via the monitoring of interference fringes, see Figure 3-15 and Figure 3-19, page 141),
- or after its deposition, using an interference microscope (Figure 3-20, page 142 and Figure 3-21, page 143).

Because the first technique can fail due to technical reasons or peculiar optical properties of the organic molecule, and also because the second one is destructive, I have

established for each molecule a calibration curve giving the thickness of the sample (measured by interference microscopy) depending on the area of a specific infrared band (see Figure 3-22, page 144). Thus, when *in situ* interferometry data are not available, the thickness of the sample studied in MOMIE can be inferred via its infrared spectrum (see appendix D).

Samples of organic molecules with nontronite

In order to use a clay mineral free of any organic contamination contained in natural samples, nontronite was synthesized from bulk chemicals (silica, iron, aluminium) via hydrothermal synthesis (Andrieux et Petit, 2010). The formula of the synthesized nontronite is $(\text{Fe}_{1.75}, \text{Al}_{0.31}) (\text{Si}_4) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$. Moreover, to increase its oxidation potential toward organic molecules, the nontronite was doped with Fe^{3+} as compensating ions in its interlayer space.

Samples were prepared so as to maximize the interaction between the organic molecules and the nontronite, with the aim of adsorbing the molecules around but also inside the nontronite grains, in the interlayer space. A suspension of nontronite (0.3 g L^{-1}) was prepared in an aqueous solution of the organic molecule (glycine, urea or adenine at $8.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), and stirred for more than 2 hours for the organic molecules to be adsorbed around and inside the clay mineral, along with water molecules. The deposit on the MgF_2 window was done by evaporation/sedimentation of 1 mL of the aqueous suspension at 50°C .

However, to meet the constraints of the MOMIE setup, this sample preparation resulted in high molecule to mineral ratio, from 1 to 3.6 depending on the sample (see section 4.2). Thus, some bulk molecules are not interacting directly with the nontronite grains. This fact will be taken into account for the analyses of the results.

K.3.4. Samples analyses before, during and after simulation

- First, samples are prepared by the protocols described above, depending on their nature: pure molecule / or molecule interacting with nontronite.
- Once prepared, they are characterized by measuring their thickness in order to derive their absolute number of molecules (section 3.4.3, p. 139) and their absorption in the ultraviolet from 190 to 400 nm (section 3.4.4, p. 145).
- One of the prepared samples is then placed inside the MOMIE reactor.
- The reactor is brought to the average temperature ($218 \pm 2 \text{ K}$) and pressure ($6 \pm 1 \text{ mbar}$) of the surface of Mars. Then, the sample is irradiated by UV photons

emitted by the lamp for several time intervals, ranging from 30 minutes to several hours.

- Between each irradiation interval, infrared spectra of the sample are measured to follow the chemical evolution of the solid phase (section 3.4.5.1, p. 146).
- Throughout the duration of the simulation, a mass spectrometer analyses the gases exiting from the reactor (section 3.4.5.2, p. 148).
- Once the simulation experiment is completed (after 3 or 4 days), the reactor is gradually warmed and returned to atmospheric pressure.
- The absorption of the sample in the ultraviolet from 190 to 400 nm is measured again outside the reactor (section 3.4.4, p. 145) and its chemical composition is analyzed by gas phase chromatography coupled with mass spectrometry (GCMS) to identify the products formed (section 3.4.6, p. 150).

K.4. Chapter 4: Chemical evolution of organic molecules under Mars-like UV radiation and oxidation

What is the evolution of organic molecules, subjected to simulated UV radiation and oxidative chemistry of the surface of Mars, when placed in a mineral environment at Martian temperature and pressure conditions? What are the kinetics and products of evolution of these molecules? This chapter presents the results of simulation experiments conducted to try to answer these questions.

The first section presents the results obtained for the exposure of selected organic molecules (glycine, urea, trimellitic anhydride, chrysene and adenine) to simulated UV radiation at the surface of Mars. The second section presents the results obtained after the same type of experiments, this time performed by putting the organic molecules (glycine, urea and adenine) in interaction with nontronite clay. The implications of these results for the organic matter that may be present at the surface of Mars are discussed.

This English version only presents the final summary and the implications of the experimental results (sections 4.1.6 and 4.2.5 in the main version). For detailed insights into the experimental data and their interpretation, the reader is referred to the article in appendix J, for glycine results, and to the figures in sections 4.1 and 4.2 of the main version.

K.4.1. Evolution of pure organic molecules subjected to UV radiation only at Martian temperature and pressure conditions

K.4.1.1. Kinetics and photodissociation yields

Photodestruction constants and molecular half-lives

One objective of this study was to determine the photodestruction constants J and the half-lives $t_{1/2}$ of the molecules exposed to UV radiation at the surface of Mars. As stated in the article, section 3.3.1 (p. 297), the measurement of the molecular values for J and $t_{1/2}$ requires optically thin samples. This was technically achieved for glycine and urea, but not for adenine, mellitic trianhydride and chrysene. Experiments have shown that J and $t_{1/2}$ values strongly depend on the thickness of the samples, even for glycine and urea (see Table 4-3, p. 163, and Table 4-8, p. 174). Table 4-23 (p. 204) shows the values of J and $t_{1/2}$ for the thinner samples of each molecule. These data must be considered as lower limits, in the case of J , or upper limits, in the case of $t_{1/2}$, of molecular values.

Measured half-lives are of the order of 10^2 to 10^3 hours under constant maximum UV flux at the surface of Mars. Taking into account the diurnal cycle, we can estimate that these half-lives are of the order of magnitude of few months at the surface of Mars.

Under UV radiation, the studied molecules evolve towards other chemical structures (gas or solid, see section K.4.1.2) at very short time scales. However, molecules having an aromatic character (chrysene, mellitic trianhydride and adenine) have half-lives significantly longer than those who do not have aromaticity (glycine and urea).

Half-life of organic layers at the surface of Mars

For each molecule, the dependence of the measured half-life with the thickness of the deposit, making it difficult to determine molecular values of J and $t_{1/2}$, could however be important in the context of the evolution of organic layers exposed to UV radiation at the surface of Mars. Indeed, such organic layers may have been brought to the surface of Mars via micrometeorites, containing organic matter in the form of 50 to 200 nm coatings around minerals grains, and matrix of local thickness up to micrometer (Flynn *et al.*, 2003). Organic layers might have also been formed via evaporitic or hydrothermal processes. What would be the lifetime of such organic layers exposed to UV at the surface of Mars?

Figure 4-31 (p. 205) shows the original thickness of the organic deposits exposed to UV plotted against their extrapolated half-life at the surface of Mars. There are two different groups:

- non-aromatic molecules (glycine and urea), for which deposits of 100 to 500 nm thickness are consumed by half in less than 1000 hours,
- aromatic molecules (chrysene, mellitic trianhydride and adenine), for which deposits of 30 to 100 nm have half-lives of more than 1000 hours.

Can we extrapolate these thickness data for much longer times, corresponding to geological time scales? The observed trend (Figure 4-31) for glycine and urea indicates that a micrometer thick layer of these molecules would be quickly photolyzed. Therefore, layers of molecules such as glycine and urea cannot have long-term stability. However, the trend of the adenine data points appears much more favorable for a preservation of adenine layers at longer time scales. For this molecule, three samples of different thickness (100 ± 3 nm, 70 ± 32 nm and 27 ± 32 nm) have given significantly different half-lives values. Analyses of the evolution of these samples highlighted the rapid formation of a (or several) photoprotective product(s) (see section 4.1.5.3 of the main manuscript). This (or these) product(s) can form a surficial protective layer, preserving inner molecules from the UV flux. Extrapolation of the adenine data (on Figure 4-31) by a logarithm function (with a correlation factor $R^2 = 0.99$) is presented in Figure 4-32 (p. 206) up to 3 billion years. This extrapolation gives a half-life of one million years for a 653 ± 31 nm layer and 3 billion years for an 880 ± 31 nm layer. Of course, the values from such "forced" extrapolation must be considered as highly uncertain. Nevertheless, this result shows the capacity for some organic deposits, such as adenine deposits, to be photostable over very long periods of time towards UV radiation at the surface of Mars. This photostability could be precised by theoretical simulations (see appendix G), or by the conduction of experiments on adenine deposits more than 100 nm thick. An experimental simulation performed on a micrometer thick adenine deposit (see section 4.2.4) suggests a trend towards an equilibrium value in the long term, consistent with the extrapolation made here.

Could the same long term stability obtained for adenine be expected for layers of chrysene or mellitic trianhydride? Figure 4-31 shows that layers from 30 to 40 nm of chrysene and mellitic trianhydride have longer half-lives than adenine. But they do not produce photoprotective solid product under UV radiation, so they are less likely to tend towards stability in the long term compared to adenine. However, the trend observed for adenine could also be obtained for mellitic acid whose evolution under UV radiation shows the production of a heteropolymer anhydride having a photoprotective effect (Archer, 2010; Stalport *et al.*, 2009).

Eventually, it must be noticed that in the Martian environment, solid organic layers (in micrometeorites or others) would more likely consist of a complex mixture of organic molecules, but not mono-molecular layers (see § 2.3.1). One can suspect that in such multi-molecular layers, photoprotective molecules or molecules capable of forming photoprotective compounds may form a surficial layer preserving molecules located deeper in the layer (such as glycine or urea) on much longer time scale than if they were directly exposed to the UV radiation. The kinetic of multi-molecular layers could also be tested via a theoretical work, whose principle is presented in appendix G.

Photodissociation quantum yields

Figure 4-33 (p. 208) shows the photodissociation quantum yields (from 200 to 250 nm) calculated after the experiments performed on pure organic molecules exposed to UV radiation. These yields indicate the probability that a molecule dissociates under the action of an incident photon. It must be noticed that the calculations were made taking into account the total number of photons sent to the sample during the simulation (incident photons) and not the number of photons that have been absorbed by the deposit during the simulation (the determination of this number would require numerical modelling, see appendix G). Consequently, the values shown Figure 4-33 are probably underestimated. But unlike the half-lives and photodestruction constants, the yield values calculated for samples of the same molecule but of different thicknesses show no significant variation within our error bars. Thus, we consider the quantum yields presented Figure 4-33 as more representative of molecular values than J and $t_{1/2}$.

The photodissociation quantum yields shown Figure 4-33 indicate the susceptibility of each molecular structure to UV radiation at the surface of Mars: the higher it is, the more the molecular structure is susceptible to undergo dissociation and subsequent chemical evolution. Glycine has the higher value ($6.3 \pm 5.2 \times 10^{-3}$ molecule photon⁻¹) followed by urea (less than 7.2×10^{-3} molecule photon⁻¹ with a centered value probably around 1.3×10^{-3} molecule photon⁻¹, this uncertainty being due to the thickness measurement of urea deposits). Chrysene, mellitic trianhydride and adenine have quantum yields one to two orders of magnitude lower than those of glycine and urea. This remarkable difference is certainly due to the aromatic character of these molecules: the easier electron delocalization possibilities within their aromatic structures allow them to dissipate the energy of an absorbed photon by a multitude of other de-excitation pathways than photolysis (see chapter 2).

The photodissociation quantum yield of adenine is $1.0 \pm 0.9 \times 10^{-4}$ molecule photon⁻¹. The value for mellitic trianhydride is uncertain: it could be of the same order than adenine, or lower (less than 2.9×10^{-4} molecule photon⁻¹ with a centered value

probably around 4.7×10^{-5} molecule photon⁻¹). Chrysene, which has a conjugated system larger than mellitic anhydride and adenine with four benzene rings, has a quantum yield an order of magnitude lower with a value of $4.9 \pm 4.1 \times 10^{-5}$ molecule photon⁻¹. These data indicate that among the molecules potentially present at the surface of Mars, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) -or comparable molecular structures- would have a greater stability against UV radiation.

In order to estimate the amount of organic matter potentially present at the equilibrium at the surface of Mars, it is necessary to take into account both the sources (micrometeoritic influx, etc.) and sinks or evolution processes (due to UV radiation, oxidants etc.) of organic molecules. Among other parameters, the variation of the UV flux as a function of time (diurnal cycle, seasons) and latitude must also be taken into account. This can be performed using a numerical model, such as the one recently developed by Moores and Schuerger (2012), evaluating the evolution of organic matter contained in micrometeorites reaching the surface of Mars (Moores et Schuerger, 2012). Moores and Schuerger (2012) used as input to their model the quantum yield of photodissociation of glycine determined by Stoker and Bullock (1997): $1.46 \pm 1.00 \times 10^{-6}$ molecule photon⁻¹ (Stoker et Bullock, 1997). This value is nearly three orders of magnitude lower than the value determined by this study: $6.3 \pm 5.2 \times 10^{-3}$ molecule photon⁻¹. The calculation of Stoker and Bullock (1997) was based on the assumption that the dissociation of a glycine molecule by a UV photon resulted in the production of one molecule of methane. By measuring the production rate of methane, they deduced a quantum efficiency for the photodecomposition of glycine. However, glycine may follow various chemical pathways, producing several gases (CO₂, HCN (Ehrenfreund *et al.*, 2001a), CH₄ (Stoker et Bullock, 1997), CO and NH₃ (Oro et Holzer, 1979)) and solid products (i.e. peptide bond as tentatively shown in this study or glycolic acid as shown by Oro and Holzer (1979)), so the initial assumption made by Stoker and Bullock (1997) may be a significant source of error. In the present study, the quantum efficiency is derived from measurement of the relative quantity of glycine performed by FTIR spectroscopy during the course of the simulation. The gap between our data compared to those from Stoker and Bullock (1997) indicates that it may be necessary to monitor directly the evolution of the quantity of exposed molecules to retrieve more representative kinetic data, taking into account all the potential chemical pathways.

Taking into account the new value determined for glycine by this study may significantly affect the results from theoretical calculations (Moores *et al.*, 2007; Moores et Schuerger, 2012), and the inclusion of the quantum yields of other molecules than glycine could enrich these results.

K.4.1.2. Photoproducts and evolution of molecular structures

Besides the determination of kinetic parameters, simulation experiments have also highlighted the transformation of molecular structures under the effect of UV radiation. The half-lives and photodissociation yields mentioned above reflect the dissociation of a parent molecule after absorption of a UV photon. Fragments (ions, radicals) produced by these dissociations can rearrange or react quickly with their environment to form new molecules. These new molecules can be gases or solids at 6 mbar and -55°C, and can be identified via infrared spectroscopy, mass spectrometry or analysis of the residue by GC-MS. This work resulted in the implementation of all these analytical tools, but in the current state of development the MOMIE setup, only the infrared spectroscopy has provided information on the photoproducts in the solid phase.

Table 4-24 (p. 210) shows, for the studied molecules, a summary of photoproducts identified in this study and tentative gaseous photoproducts according to existing bibliographic data. These photoproducts indicate the type of molecular structure in which organic molecules, potentially brought or synthesized in abundance at the surface of Mars, may evolve. Consequently, these photoproducts are primary targets to look for by current and future *in situ* missions.

Glycine

Simulation experiments performed on glycine clearly showed a change of the crystallization state (Figure 4-5, p.161) when it is irradiated by UV photons, which may be correlated to the formation of peptide bonds between glycine molecules via a dehydration reaction (Figure 4-2, p.158). Indeed, water ice formation was observed (Figure 4-3, p.159) on the sample as the amide signature of the peptide bond increased, and no additional bump that could be consistent with other candidate products was observed in the spectra (see Figure 4-2, p.158). Whereas glycine evolution under Martian conditions has been extensively studied (Noblet *et al.*, 2012; Oro et Holzer, 1979; Stalport *et al.*, 2008; Stoker et Bullock, 1997; ten Kate *et al.*, 2006) this constitutes the first tentative detection of peptide bond formation in the solid phase, activated by simulated Martian UV at -55°C and 6 mbar. Recently, peptide bond formation was confirmed by microwave irradiation of solid samples (Basso *et al.*, 2009) and tentatively observed after protons or even charged nickel ions bombardment of solid glycine (Pilling *et al.*, 2012). However, the low intensity of the amide absorption band compared to the significant decrease of the glycine bands might* indicate that the major pathways for glycine under Martian ultraviolet light is more likely decarboxylation and production of CO₂ and HCN (Ehrenfreund *et al.*, 2001a) or CH₄ (Stoker et Bullock, 1997) (*a definitive statement would require the knowledge of the respective band strengths). While most of glycine is

photodecomposed into gases, trace of polypeptides may be remnants of its presence. Studying the stability of the peptide bond under Martian simulated conditions would be interesting for future simulation studies. Our data indicate that glycine would not only undergo photodecomposition into gaseous products as often described before, but may also undergo polymerization processes in the solid phase.

Urea

Despite its abundance in meteorites and its multiple formation pathways, urea was never studied within a Martian context. Moreover, urea is one of the most resistant molecules towards OH oxidation and gamma rays (Masuda, 1980; Navarro-Gonzalez *et al.*, 1989). Its evolution under simulated Martian conditions shows a rapid conversion into ammonium and water cyanate (see Figure 4-7, p.169). Interestingly, our data show that when the UV lamp is turned off, ammonium cyanate gives back to urea (see Figure 4-9, p.172). This may be due to the fact that under the simulated conditions, free energy of urea is lower than that of salt. This could also be a thermal effect as the temperature of our apparatus slightly rose of 2 K during the UV-timeout. Noting the resistance of urea to gamma radiolysis, Renoult *et al.* (1969) explained it by the crystalline structure of urea where each molecule participate in eight hydrogen bonds and are connected to six adjacent molecules (Vaughan et Donohue, 1952). This highly hydrogen-bonded structure seems particularly adapted to repairing mechanism by “radical caging” as radiolysis fragments have restricted mobility because of existing hydrogen bonds. Whatever the mechanism, our data highlight the existence of an equilibrium between urea and ammonium cyanate salt. Departure of cyanate from the solid phase at the end of the experiment could be due to sublimation effect: although sublimation was discarded after verification for glycine, urea, adenine, chrysene and mellitic anhydride, we do not have data for ammonium cyanate. Moreover it must be noted that we performed continuous irradiation of the sample without simulating the diurnal variations of the Martian environment. Indeed, Martian high temperature diurnal and seasonal variations (from 130 to 290 K, Kieffer *et al.* (1992), Kieffer *et al.* (1977)) may provide thermal energy conferring a relative stability to the urea/cyanate couple.

Aside from its possible equilibrium with urea, the formation of cyanate also brings the issue of its subsequent evolution in the Martian environment, photodecomposition? oxidation? Because the present data do not enable us to conclude for the first point, we will investigate its photostability in future studies. Concerning potential oxidation pathways, several studies report the oxidation of cyanate in aqueous solution using UVC and H₂O₂ (Malhotra *et al.*, 2005) or TiO₂ (Augugliaro *et al.*, 1997) as oxidants. In these conditions, cyanate reacts with hydroxyl radicals to form nitrite (NO₂⁻), nitrate (NO₃⁻),

dinitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂) gases. Possible chemical pathways of urea at the surface of Mars are summarized in Figure 4-12 (p.176).

Mellitic acid

The objective of the present work was also to precise the chemical evolution of mellitic acid under simulated Martian conditions. This question is of interest as mellitic acid could be a generic end product from the oxidation of aromatic and poly-aromatic compounds in the Martian soil (Benner *et al.*, 2000). Interestingly, mellitic acid has been shown to turn into a radiotolerant compound under simulated Martian UV (Archer, 2010; Stalport *et al.*, 2009). Stalport *et al.* (2009) tentatively identified this compound as benzenhexacarboxylic acid trianhydride (C₁₂O₉ or mellitic anhydride). We have irradiated a pure deposit of mellitic anhydride and showed that it is degraded under simulated Martian UV, mainly in gaseous products (probably CO and CO₂) because no solid residue was detected. So mellitic anhydride is not responsible for the photoresistance observed in previous studies. In the light of this new information, it is necessary to reanalyze the data obtained by Stalport *et al.* (2009).

Infrared spectra of mellitic acid (a), its resistant photoproduct (b) and mellitic anhydride (c) are superimposed in Figure 4-16 (p.183). Careful comparison of the experimental spectra (b) and (c) shows that the infrared band of mellitic anhydride at 1867 and 1796 cm⁻¹ (a and c in Table 4-11, p.178) do not correlate exactly with the bands observed in the photoproduct spectrum: they are both shifted by ~25 cm⁻¹ to the lower frequencies. Moreover, the infrared bands of the photoproduct appear to be much broader than those of mellitic anhydride. All these facts taken together are consistent with a heteropolymeric nature of the photoproduct of mellitic acid, rather than a unimolecular compound.

Consequently, mellitic anhydride heteropolymer is the most likely candidate to be the photoresistant product of mellitic acid under simulated Martian conditions. The photostability of such a polymer may be explained by absorption and dissipation of the high energy of UV photons in its intricate three dimensional structure, perhaps via thermal or recombination processes. This kind of polymer could be representative of what may be an end-product of both oxidation (Benner *et al.*, 2000) and ultraviolet (Archer, (2010), Stalport *et al.* (2009) and this study) driven processes at the surface of Mars. Because of its ability to absorb UV radiation and resist to subsequent oxidation it could act as a protective layer for more fragile organic compounds (see section K.4.1.1 in this English version). Possible chemical pathways of mellitic acid at the surface of Mars are summarized in Figure 4-17 (p.184).

Mellitic anhydride and chrysene

Additionally, the simulation experiment performed on mellitic anhydride shows that this molecule does not produce any solid residue under Mars-like UV radiation, at -55°C and 6 mbar. The same observation was made for the polycyclic aromatic hydrocarbon chrysene. While these aromatic molecules (mellitic anhydride and chrysene) have a higher stability towards UV photons compared to non-aromatic molecules (glycine and urea) (see Figure 4-33, p.208), they are completely processed by Martian UV into gases such as CO, CO₂ or CH₄ or higher but volatile compounds at -55°C and 6 mbar.

Adenine

Finally, simulation experiments have shown (see Figure 4-22, p. 193) that the evolution of adenine under simulated UV irradiation of the surface of Mars lead to the formation of a (or several) product(s) consisting of primary amine functional groups (–NH₂), isocyanides (R–N≡C) and/or nitriles (R–C≡N) involved in an extended conjugated system (as –C=C–C=N–). This highly UV-absorbent photoproduct (190-250 nm) induced a photoprotection of the residual adenine molecules (see before/after irradiation UV spectra in Figure 4-27, p.198), slowing their decay (see Figure 4-25, p.197 and Figure 4-26, p.198). The chemical structure of this product could be close to that of HCN heteropolymers or Titan tholins (the chemical structure proposed in Table 4-24, p.210, is inspired from Völker (1960)).

These experimental results highlight two major pathways of evolution for molecular structures exposed to UV radiation at the surface of Mars:

- either **fragmentation** into products of lower molecular weight and production of **gases** allowed to reach the lower atmosphere (CO₂, CH₄) or **ions** that can potentially interact with inorganic surfaces in the solid phase (ammonium cyanate),
- or **formation of higher molecular weight structures** obtained, for example, via polymerization. These products **could be long term resistant** to UV radiation (polypeptide, mellitic anhydride heteropolymer, derived CN_x aromatic compound).

As we mentioned in Chapter 2, UV radiation is probably one of the major drivers of the evolution of organic matter in the Martian regolith. The results presented above highlight the evolution of pure organic molecules directly exposed to the UV flux, but

what happens when these molecules interact with mineral surfaces? Indeed, mineral surfaces could induce various processes including photocatalysis, oxidation or UV absorption that could affect the evolution of organic molecules. How minerals affect the kinetics and products of the studied molecules? Do they have a catalytic or protective effect on the evolution of the molecules? Do they lead to the formation of other products? These questions have been investigated by performing the same kind of experiments described above for pure organic molecules but in presence of nontronite clay.

K.4.2. Evolution of organic molecules in the presence of nontronite subjected to UV radiation at Martian temperature and pressure conditions

K.4.2.1. Kinetics and photodissociation yields

The experiments conducted with nontronite consisted in exposing samples of glycine, urea and adenine, each containing an equal number of molecules and an equal mass of nontronite, to Mars simulated surface conditions. The interaction between organic molecules and nontronite has been optimized by performing the adsorption of molecules on the nontronite (see section K.3.3). But, to meet the constraints of the experimental device, the samples had a high mass ratio of molecules with respect to nontronite (from 1 to 3.6). Therefore, a fraction of the molecules present in the sample was probably not in direct chemical interaction with the clay mineral.

However, these experiments have highlighted a photoprotective effect of nontronite on the evolution of glycine and adenine and conversely a possible acceleration of the dissociation of urea. The observed kinetics are presented in Figure 4-44 (p.228) and photodissociation yields calculated from these data are compared with those obtained in the absence of nontronite in Figure 4-45 (p.229).

Figure 4-44 indicates that, when nontronite is present, the evolution of urea is significantly different from that of glycine. While urea is slightly more stable than glycine when subjected to UV radiation only (see Figure 4-33, p.208 and Table 4-23, p.204), the opposite is observed in the presence of nontronite as shown by the photodissociation quantum yields presented in Figure 4-45. However, these findings are not definitive because of the large error bars applied to these data. Anyway, qualitatively, several indications show a specific reactivity of urea in the presence of nontronite (see Figure 4-40, p.222 and section K.4.2.2 below). This could be due to a photocatalysis or oxidation

process initiated by nontronite. Regarding adenine, this molecule is significantly more stable than glycine and urea in the presence or not of nontronite. Figure 4-45 shows that the increased stability due to photoprotection provided by nontronite is similar for adenine and glycine (reduced by a factor of ~5).

For several samples of glycine in the presence of nontronite, the decay of the relative abundance of molecules seems to tend to a constant value (see Section 4.2.2.2 and Figure 4-39, p. 220). But the same kinetic is observed for a thick sample of pure adenine, so it is probably due to the thickness of the studied samples rather than an effect of nontronite. Reversible reactions "Products \rightarrow parent molecule" could induce this type of kinetic (see appendix G). It must be noted that this trend towards a constant amount in the long term for thick deposits is interesting with respect to the discussion of the stability of organic molecules layers developed in section K.4.1.1.

K.4.2.2. Photoproducts and evolution of molecular structures

The goal of these experiments performed in the presence of nontronite was also to search for organic products from physico-chemical processes initiated by the clay mineral.

FTIR and GC-MS analyses of the solid phases of glycine samples with nontronite revealed the same products than those observed after UV irradiation of pure glycine samples: tentative peptide bond formation and water formation. No new product due to the interaction of glycine with nontronite was observed (see Figure 4-38, p. 218 and appendix H).

For adenine, the infrared spectra showed the appearance of bands similar to those obtained after UV irradiation of pure adenine samples (see Figure 4-42, p.225). However, three unidentified compounds were detected by GC-MS when no product was tentatively detected in the absence of nontronite (see appendix H). Therefore, nontronite could affect the nature of the products of adenine under UV radiation. Previous analyses have shown that the adenine photoproduct(s) is (are) probably a kind of heteropolymeric structures, possibly of high molecular weight. The results of this GC-MS analysis could then be explained by the production, in the presence of nontronite, of lighter and/or easier to extract products than those formed in the absence of nontronite. Additional experiments would be needed to know if the photoprotective effect generated by the product of adenine under UV radiation is preserved or not in the presence of nontronite.

Regarding urea, the simulation experiment performed in the presence of nontronite shows the production of cyanate ion OCN^- detected via infrared spectroscopy, as for pure urea samples submitted to UV radiation (see Figure 4-40, p.222). However, no trace of ammonium ions NH_4^+ is detected, and a new vibration mode associated to the cyanate ion

is observed, which could be due to interaction of cyanate with Fe^{3+} ions and/or nontronite sheets. Furthermore, an analysis of the residue by GC-MS shows the production of compounds of molecular weights probably comparable to urea (see appendix G). But this analysis has not been performed for pure urea subjected to UV, so we cannot conclude on an effect or not of nontronite on the production of these compounds.

To conclude, these experiments performed in the presence of nontronite revealed a pronounced photoprotective effect of this clay mineral on the evolution of organic molecules (glycine and adenine). The presence of clay grains from 10 to 15 microns in diameter on average induced lower photodissociation quantum yields, reduced by a factor of 5 (see Figure 4-45, p.229). So it can be expected that a very small thickness of nontronite, from few microns to, say, one millimeter, significantly absorbed the UV radiation reaching the surface of Mars. This effective screening could preserve organic molecules embedded in nontronite from the chemical evolution induced by UV radiation. However, these experiments also showed that molecules embedded in nontronite might undergo more effective dissociation (urea) or production of smaller fragments (adenine) than pure molecules. Further experiments are needed to check the reproducibility of these results, and to get strengthened conclusions (see appendix I). If these results are confirmed, they bring new questions. Are they due to photocatalytic processes, and therefore limited to the surfacic UV-penetrating layer of nontronite, or are they due to oxidation processes that could possibly take place deeper in the subsurface, away from UV? Other experiments, like those described in appendix I, could provide answers to these important questions relative to the search for organic molecules at the surface of Mars.

K.5. Chapter 5: Conclusion

Several evidences suggest that early Mars offered favorable conditions for long-term sustaining water (Ehlmann *et al.*, 2013). As a consequence, we can assume that in those days, endogenous chemical processes, or even primitive life, may have produced organic matter on Mars. Moreover, exogenous delivery from small bodies or dust particles is likely to brought fresh organic molecules to the surface of Mars until now (Moores et Schuerger, 2012). But despite an intense exploration for several decades, no trace of organic molecule has been definitively found on Mars. Thus, it is essential to understand the fate of organic molecules at the surface of Mars in order to drive and discuss past,

present and future *in situ* analyses. This thesis has studied the effect of current environmental conditions of the surface of Mars, UV radiation and oxidation processes, on several organic molecules likely to have been brought or produced on Mars: glycine, urea, adenine, chrysene and mellitic acid. The obtained results provide some answer to the following questions:

- What is the evolution pattern of organics in the Martian environment?
- What is the time scale of this evolution?
- What types of molecules would have been preserved, and if so, under which conditions?

These questions were addressed using an experimental device simulating UV radiation, pressure and temperature conditions of the surface of Mars. Samples consisted of nanometers to micrometers thin deposits of a pure molecule, with or without nontronite clay, one of the most detected phyllosilicates at the surface of Mars (Ehlmann *et al.*, 2013; Ehlmann *et al.*, 2011; Mustard *et al.*, 2008). During simulation experiments, the chemical evolution of the samples was monitored both qualitatively and quantitatively.

K.5.1. Evolution of organic molecules due to UV radiation and oxidation processes on Mars

The obtained results highlight two major pathways of evolution for molecular structures exposed to UV radiation at the surface of Mars: either fragmentation into products of lower molecular weight (gases reaching the atmosphere or ions remaining in the solid phase), or formation of higher molecular weight structures which could experience long term resistance to UV radiation. At -55°C and 6 mbar, chrysene and mellitic trianhydride are exclusively photodecomposed into volatile products, while adenine, mellitic acid and tentatively glycine form a macromolecular residue. This residue exhibits strong photostability properties in the case of adenine and mellitic acid (see Stalport *et al.* (2009) for mellitic acid).

The simulation experiments conducted in this study confirm that the chemical evolution of organic molecules under the effect of UV radiation occurs at very short time scales with upper limits of molecular half-life of about 10^2 to 10^3 hours under constant exposure to the most intense UV flux modeled for the surface of Mars. This study also highlights the dependence of the measured half-life with the thickness of the deposit, due to screening effects. These effects may be important in the context of the evolution of micrometer thick organic layers exposed to UV at the surface of Mars, particularly if these layers contain molecules such as adenine or mellitic acids, able to form photostable

compounds. Extrapolation of the data obtained for adenine suggests that such a deposit could exhibit long term stability over geological time scales. A draft of a numerical model taking into account this screening effect during the photolysis of solid organic layers has been proposed (see appendix G).

Additionally, the photodissociation quantum yields of the studied molecules exposed to simulated UV radiation of the surface of Mars were also determined. These values enable to assess the relative strength of the studied molecular structures towards UV radiation. The results indicate that aromatic molecules, especially PAH (chrysene), are at least ten times more resistant to Martian UV compared to non-aromatic molecules. Moreover, photodissociation quantum yields are essential data for global modeling of the evolution of organic molecules, taking into account their sources and sinks at the surface of Mars. We derive new molecular values of photodissociation quantum yields in the 200-250 nm range by measuring directly the decay of the abundance of exposed molecules, whereas all previous estimates were obtained via methane evolved measurements only (Stoker et Bullock, 1997). Our method leads to a value for glycine higher by nearly three orders of magnitude compared to the former value obtained by Stoker and Bullock (1997). This new value may significantly affect the results of existing models (Moores *et al.*, 2007; Moores et Schuerger, 2012).

Finally, this work has focused on the study of the effect of nontronite, an abundant clay mineral on Mars, on the evolution of organic molecules in simulated conditions of the Martian surface. Nontronite was doped with Fe^{3+} ions to maximize its oxidative potential and molecules were partially adsorbed on the clay. The obtained results revealed a pronounced photoprotective effect of nontronite on the evolution of glycine and adenine: clay grains from 10 to 15 microns in diameter on average reduced their photodissociation quantum yields by a factor of 5. No new evolution product was identified, but qualitative and quantitative results obtained with urea, and tentatively with adenine, suggest a particular reactivity in presence of nontronite, leading, in the case of urea, to an increase of the dissociation rate. Further experiments are needed to confirm these results (see appendix I).

K.5.2. Perspectives for future laboratory simulations

Future experiments would expand this work to other minerals that may have concentrated organic molecules, like other types of clay minerals (montmorillonite, saponite etc.), sulfates, halite, carbonates or silica (Farmer et Des Marais, 1999). How do these minerals, known on Earth to concentrate and preserve organics, affect the evolution of organic molecules under Mars-like environmental conditions? Thereafter, it would also be interesting to study the effect of oxidants such as hydrogen peroxide (H_2O_2) (Encrenaz

et al., 2012), perchlorates (ClO_4^-) (Hecht *et al.*, 2009) and their derivatives such as hypochlorite (ClO^-) (Quinn *et al.*, 2013) on the molecular evolution at the surface and subsurface of Mars. Preliminary tests and strategies for these experiments are described in appendix I. Moreover, future molecular targets should include other compounds likely to be found at the surface of Mars like other hydrocarbons and insoluble organic matter (cf. Table K-1). Furthermore, in the frame of future missions aiming to search for potential biosignatures on astrobiologically relevant ancient environments on Mars (Mustard *et al.*, 2013), studying the chemical evolution of molecules of biological origin (fatty acids, porphyrins etc.), or biomarkers (haponoids, steroids etc.) would be of prime interest.

Short term technical evolution of the MOMIE simulation setup will include the implementation of the *in situ* gas phase analysis, initiated during this study (see section 3.4.5.2). Controlling the gaseous composition of the reactor and analyzing the gases emitted by the samples during their evolution will constitute a major improvement of the simulation facility and so of the results.

Finally, experimental protocols setup during this work will help to prepare the future samples to be send in low Earth orbit for UV-exposed experiments (PSS, Photochemistry on the Space Station) onboard ESA EXPOSE-R2 facility on the International Space Station (see appendixes C and I).

K.5.3. Laboratory data to guide and discuss *in situ* analyses at Mars

One of the main goals of the present study was to provide Earth-based experimental data allowing to guide and discuss *in situ* analyses at Mars. The Curiosity rover of the Mars Science Laboratory mission landed in Gale crater on august 6th 2012, and started its analysis of the Martian soil in October 2012. Samples from a small dune dubbed "Rocknest", were analyzed by the SAM (for Sample Analysis at Mars) instrument, the main instrument dedicated to the detection and identification of organic molecules (Mahaffy *et al.*, 2013). Preliminary results show the apparent absence of aromatic hydrocarbons (Figure 5-2a, p.240) (Cabane *et al.*, 2013) and detection of nitriles (HCN , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) (Figure 5-2b) (Stern *et al.*, 2013).

Further work is needed before confirming the non-detection of PAH in the regolith (check for instrumental biases, effect of perchlorate during heating etc.), but if it is confirmed this result could be related to the decay of chrysene observed in this study, turning into gases when exposed to UV radiations. The kinetic data we measured, associated to modelling work, could be useful in order to interpret the PAH upper limit determined by the SAM instrument (Cabane *et al.*, 2013).

Regarding the detection of nitrile fragments (CN, HCN) (Stern *et al.*, 2013) (Figure 5-2b) and maybe of acetonitrile (C₂H₃N) (Mahaffy *et al.*, 2013), their Martian origin is not yet confirmed because part of (or all of) them could have been formed via decomposition of organic reactants brought from Earth. If of Martian origin, their presence could be explained by inorganic ferrocyanides ("FeCN") (Stern *et al.*, 2013) or by organic nitrogen-rich compounds similar to those formed during the evolution of adenine under simulated UV irradiation of the surface of Mars. This last possibility is intriguing as our results have suggested that this type of compounds could be photostable over long geological periods, and therefore could accumulate in the regolith.

These preliminary data show that laboratory simulations, combined with numerical modeling, are of prime interest for interpreting the results obtained by *in situ* missions and to better understand the evolution of organic molecules at the surface of Mars.

Bibliographie

- Abramov, O., Kring, D.A., 2005. Impact-induced hydrothermal activity on early Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 110, E12S09.
- Abramov, O., Mojzsis, S.J., 2009. Microbial habitability of the Hadean Earth during the late heavy bombardment. *Nature* 459, 419-422.
- Agarwal, V.K., Schutte, W., Greenberg, J.M., Ferris, J.P., *et al.*, 1985. Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of co, NH₃, and H₂O. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 16, 21-40.
- Albarede, F., 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, 1227-1233.
- Alberts, B., 2005. L'essentiel de la biologie cellulaire. Médecine Sciences Flammarion.
- Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Ulyanov, A.A., 2002. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* 297, 1678-1683.
- Anders, E., 1989. Pre-biotic organic matter from comets and asteroids. *Nature* 342, 255-257.
- Andrieux, P., Petit, S., 2010. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series: Part I: Influence of experimental conditions. *Applied Clay Science* 48, 5-17.
- Arakawa, E., Emerson, L., Juan, S., Ashley, J., *et al.*, 1986. The optical properties of adenine from 1.8 to 80 eV*. *Photochemistry and Photobiology* 44, 349-353.
- Archer, D., Jr., 2010. The Martian near surface environment: Analysis of antarctic soils and laboratory experiments on putative Martian organics. *Ph.D. thesis of the University of Arizona*. http://arizona.openrepository.com/arizona/bitstream/10150/195892/1/azu_etd_10882_sip1_m.pdf.
- Archer, P.D.J., Sutter, B., Ming, D.W., McKay, C.P., *et al.*, 2013. Possible Detection of Perchlorates by Evolved Gas Analysis of Rocknest Soils: Global Implications, 44th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Armstrong, J.C., Leovy, C.B., Quinn, T., 2004. A 1 Gyr climate model for Mars: new orbital statistics and the importance of seasonally resolved polar processes. *Icarus* 171, 255-271.
- Atreya, S.K., Mahaffy, P.R., Wong, A.-S., 2007. Methane and related trace species on Mars: Origin, loss, implications for life, and habitability. *Planetary and Space Science* 55, 358-369.
- Atreya, S.K., Wong, A.-S., Renno, N.O., Farrell, W.M., *et al.*, 2006. Oxidant enhancement in martian dust devils and storms: implications for Life and habitability. *Astrobiology* 6, 439-450.
- Aubrey, A., Cleaves, H.J., Chalmers, J.H., Skelley, A.M., *et al.*, 2006. Sulfate minerals and organic compounds on Mars. *Geology* 34, 357-360.
- Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., *et al.*, 1997. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of Catalysis* 166, 272-283.

- Bach, H., Neuroth, N., 1995. The Properties of Optical Glass. Springer-Verlag.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., *et al.*, 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical research letters* 33, L13306.
- Banerjee, D., Dewangan, A., 2008. Simulation of the cosmic-ray induced dose-rate within a Martian soil profile. *Radiation Measurements* 43, 797-801.
- Banin, A., Margulies, L., 1983. Simulation of Viking biology experiments suggests smectites not palagonites, as martian soil analogues. *Nature* 305, 523-525.
- Barbatti, M., Ullrich, S., 2011. Ionization potentials of adenine along the internal conversion pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 15492-15500.
- Barbier, B., Chabin, A., Chaput, D., Brack, A., 1998. Photochemical processing of amino acids in Earth orbit. *Planetary and Space Science* 46, 391-398.
- Bartik, K., Bruylants, G., Locci, E., Reisse, J., 2011. Liquid water: a necessary condition for all life forms?, In: Gargaud, M., Lopez-Garcia, P., Martin, H. (Eds.), Origins and Evolution of Life: An Astrobiological Perspective. Cambridge University Press.
- Basso, A., Sinigoi, L., Gardossi, L., Flitsch, S., 2009. Effect of Microwave Radiation on Enzymatic and Chemical Peptide Bond Synthesis on Solid Phase. *International Journal of Peptides* 2009, 1-4.
- Benner, S.A., Devine, K.G., Matveeva, L.N., Powell, D.H., 2000. From the Cover: The missing organic molecules on Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97, 2425-2430.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2011. Handbook of Clay Science. Elsevier Science.
- Berger, G., Meunier, A., Beaufort, D., 2013. Clay mineral formation on Mars: Chemical constraints and possible contribution of basalt out-gassing. *Planetary and Space Science*, sous presse.
- Berger, R., 1961. The proton irradiation of methane, ammonia, and water at 77 K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 47, 1434.
- Bernstein, M., 2006. Prebiotic materials from on and off the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361, 1689-1702.
- Bernstein, M.P., Ashbourn, S.F.M., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 2004. The Lifetimes of Nitriles (CN) and Acids (COOH) during Ultraviolet Photolysis and Their Survival in Space. *The Astrophysical Journal* 601, 365.
- Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Cooper, G.W., *et al.*, 2002. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* 416, 401-403.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 1997. The Infrared Spectra of Nitriles and Related Compounds Frozen in Ar and H₂O. *The Astrophysical Journal* 476, 932.
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, P., *et al.*, 2006. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science* 312, 400-404.
- Biemann, K., 1979. The implications and limitations of the findings of the Viking organic analysis experiment. *Journal of Molecular Evolution* 14, 65-70.

- Biemann, K., 2007. On the ability of the Viking gas chromatograph-mass spectrometer to detect organic matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104, 10310-10313.
- Biemann, K., Bada, J.L., 2011. Comment on "Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars" by Rafael Navarro-González et al. *Journal of Geophysical Research* 116, E12001.
- Biemann, K., Lavoie, J.M., 1979. Some final Conclusions and supporting experiments related to the search for organic compounds on the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* 84, 8385-8390.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L.E., et al., 1977. The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* 82, 4641-4658.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L.E., et al., 1976. Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science* 194, 72-76.
- Bischoff, A., Geiger, T., 1995. Meteorites from the Sahara: Find locations, shock classification, degree of weathering and pairing. *Meteoritics* 30, 113-122.
- Bishop, J.L., Loizeau, D., McKeown, N.K., Saper, L., et al., 2013. What the Ancient Phyllosilicates at Mawrth Vallis can tell us about Possible Habitability on Early Mars. *Planetary and Space Science*, sous presse.
- Bland, P.A., Smith, T.B., 2000. Meteorite Accumulations on Mars. *Icarus* 144, 21-26.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M., Weaver, H., 2004. The composition of cometary volatiles. *Comets II* 1, 391-423.
- Boillot, F., Chabin, A., Buré, C., Venet, M., et al., 2002. The Perseus Exobiology Mission on MIR Behaviour of Amino Acids and Peptides in Earth Orbit. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32, 359-385.
- Boston, P.J., Ivanov, M.V., P. McKay, C., 1992. On the possibility of chemosynthetic ecosystems in subsurface habitats on Mars. *Icarus* 95, 300-308.
- Botta, O., Bada, J.L., 2002. Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* 23, 411-467.
- Bowring, S.A., Williams, I.S., 1999. Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 134, 3-16.
- Boynton, W.V., Ming, D.W., Kounaves, S.P., Young, S.M.M., et al., 2009. Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. *Science* 325, 61-64.
- Bradley, A.S., Hayes, J.M., Summons, R.E., 2009. Extraordinary ^{13}C enrichment of diether lipids at the Lost City Hydrothermal Field indicates a carbon-limited ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 102-118.
- Brain, D.A., Jakosky, B.M., 1998. Atmospheric loss since the onset of the Martian geologic record: Combined role of impact erosion and sputtering. *Journal of Geophysical Research* 103, 22689-22694.
- Brasier, M.D., Green, O.R., Jephcoat, A.P., Kleppe, A.K., et al., 2002. Questioning the evidence for Earth's oldest fossils. *Nature* 416, 76-81.

- Brasser, R., 2013. The formation of Mars: building blocks and accretion time scale. *Space Science Reviews* 174, 11-25.
- Bréluzeau, C., Bosseboeuf, A., Petitgrand, S., 2005. Revue des méthodes de démodulation de phase pour la microscopie interférométrique et développements récents, MajecSTIC 2005: Manifestation des Jeunes Chercheurs francophones dans les domaines des STIC, pp. 3-18.
- Breuer, D., Spohn, T., 2003. Early plate tectonics versus single-plate tectonics on Mars: Evidence from magnetic field history and crust evolution. *Journal of Geophysical Research: Planets* 108, 5072.
- Bridges, J.C., Grady, M.M., 1999. A halite-siderite-anhydrite-chlorapatite assemblage in Nakhla: Mineralogical evidence for evaporites on Mars. *Meteoritics & Planetary Science* 34, 407-415.
- Bridges, J.C., Schwenzer, S.P., 2012. The nakhlite hydrothermal brine on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 359-360, 117-123.
- Brinkmann, H., Baurain, D., Philipppe, H., 2007. Phylogenomics: how far back in the past can we go?, In: Pudritz, R., Higgs, P., Stone, J. (Eds.), *Planetary Systems and the Origins of Life*. Cambridge University Press, p. 167.
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., Summons, R.E., 1999. Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science* 285, 1033-1036.
- Bruylants, G., Bartik, K., Reisse, J., 2010. Is it useful to have a clear-cut definition of life? On the use of fuzzy logic in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 40, 137-143.
- Buch, A., Glavin, D., Sternberg, R., Szopa, C., *et al.*, 2006. A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry. *Planetary and Space Science* 54, 1592-1599.
- Bullock, M.A., Stoker, C.R., McKay, C.P., Zent, A.P., 1994. A coupled soil-atmosphere model of H₂O₂ on Mars. *Icarus* 107, 142-154.
- Byrne, S., Dundas, C.M., Kennedy, M.R., Mellon, M.T., *et al.*, 2009. Distribution of mid-latitude ground ice on Mars from new impact craters. *Science* 325, 1674-1676.
- Cabane, M., Coll, P., Szopa, C., Coscia, D., *et al.*, 2013. Initial Performances/Observations/Results of the SAM Gas Chromatograph (SAM-GC) at Rocknest Site, 44th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Callahan, M.P., Burton, A.S., Elsil, J.E., Baker, E.M., *et al.*, 2013. A search for amino acids and nucleobases in the Martian meteorite Roberts Massif 04262 using liquid chromatography-mass spectrometry. *Meteoritics & Planetary Science* 48, 786-795.
- Callahan, M.P., Smith, K.E., Cleaves, H.J., Ruzicka, J., *et al.*, 2011. Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 13995-13998.
- Canup, R.M., Asphaug, E., 2001. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* 412, 708-712.
- Capone, D.G., Popp, R., Flood, B., Nealson, K.H., 2006. Follow the Nitrogen. *Science* 312, 708-709.
- Capra, J., Abbey, W., 2011. Deep UV penetration depth in astro- biologically relevant rocks and minerals. <http://digitalcommons.calpoly.edu/star/95>.

- Carr, M.H., Head III, J.W., 2010. Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 294, 185-203.
- Catling, D.C., Claire, M.W., Zahnle, K.J., Quinn, R.C., *et al.*, 2010. Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama. *Journal of Geophysical Research* 115, E00E11.
- Chassefière, E., 2009. Metastable methane clathrate particles as a source of methane to the martian atmosphere. *Icarus* 204, 137-144.
- Chassefière, E., Langlais, B., Quesnel, Y., Leblanc, F., 2013. The fate of early Mars' lost water: the role of serpentinization. *Journal of Geophysical Research: Planets*, in press.
- Chassefière, E., Leblanc, F., 2011. Methane release and the carbon cycle on Mars. *Planetary and Space Science* 59, 207-217.
- Chassefière, E., Leblanc, F., Langlais, B., 2007. The combined effects of escape and magnetic field histories at Mars. *Planetary and Space Science* 55, 343-357.
- Chernobai, G., Chesalov, Y.A., Burgina, E., Drebuschak, T., *et al.*, 2007. Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. I. Glycine. *Journal of Structural Chemistry* 48, 332-339.
- Chyba, C., Sagan, C., 1992. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* 355, 125-132.
- Chyba, C.F., 2005. Rethinking Earth's Early Atmosphere. *Science* 308, 962-963.
- Cleaves, H.J., Chalmers, J.H., Lazcano, A., Miller, S.L., *et al.*, 2008. A reassessment of prebiotic organic synthesis in neutral planetary atmospheres. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 38, 105-115.
- Cleaves, J.H., Scott, M.A., Hill, F., Leszczynski, J., *et al.*, 2012. Mineral-organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. *Chemical Society Reviews* 41, 5502-5525.
- Clemett, S.J., Chillier, X.D.F., Gillette, S., Zare, R.N., *et al.*, 1998. Observation of Indigenous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in "giant" carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 28, 425-448.
- Clemett, S.J., Maechling, C.R., Zare, R.N., Swan, P.D., *et al.*, 1993. Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science (New York, NY)* 262, 721.
- Cockell, C.S., Andradý, A.L., 1999. The Martian and extraterrestrial UV radiation environment. Biological and closed-loop ecosystem considerations. *Acta Astronautica* 44, 53-62.
- Cockell, C.S., Catling, D.C., Davis, W.L., Snook, K., *et al.*, 2000. The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. *Icarus* 146, 343-359.
- Condie, K.C., 2011. Earth as an Evolving Planetary System. Elsevier Science.
- Connerney, J.E.P., Acuna, M.H., Wasilewski, P.J., Ness, N.F., *et al.*, 1999. Magnetic Lineations in the Ancient Crust of Mars. *Science* 284, 794-798.
- Cooper, G.W., Cronin, J.R., 1995. Linear and cyclic aliphatic carboxamides of the Murchison meteorite: Hydrolyzable derivatives of amino acids and other carboxylic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1003-1015.

- Cordoba-Jabonero, C., Lara, L., Mancho, A., Marquez, A., *et al.*, 2003. Solar ultraviolet transfer in the Martian atmosphere: biological and geological implications. *Planetary and Space Science* 51, 399-410.
- Corrigan, D.S., Weaver, M.J., 1986. Coverage-dependent orientation of adsorbates as probed by potential-difference infrared spectroscopy: azide, cyanate, and thiocyanate at silver electrodes. *The Journal of Physical Chemistry* 90, 5300-5306.
- Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., *et al.*, 2008. Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan, and Mars: Laboratory and in lower Earth orbit experiments. *Advances in Space Research* 42, 2019-2035.
- Cottin, H., Fray, N., 2008. Distributed sources in comets, Origin and Early Evolution of Comet Nuclei. Springer, pp. 179-197.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., Raulin, F., 1999. Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science* 47, 1141-1162.
- Cruikshank, D., Khare, B., 1999. Planetary Surfaces of Low Albedo: Organic Material Throughout the Solar System, *Bioastronomy 99: A New Era in the Search for Life*, Kohala Coast, Hawaii.
- Cyriac, J., Pradeep, T., 2005. Structural transformation in formic acid on ultra cold ice surfaces. *Chemical Physics Letters* 402, 116-120.
- Dartnell, L., Desorgher, L., Ward, J., Coates, A., 2007a. Martian sub-surface ionising radiation: biosignatures and geology. *Biogeosciences Discussions* 4, 455-492.
- Dartnell, L.R., Desorgher, L., Ward, J.M., Coates, A.J., 2007b. Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology. *Geophysical research letters* 34, L02207.
- Dartnell, L.R., Patel, M.R., Storrie-Lombardi, M.C., Ward, J.M., *et al.*, 2012. Experimental determination of photostability and fluorescence-based detection of PAHs on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary Science* 47, 806-819.
- Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., Duprat, J., *et al.*, 2013. UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus* 224, 243-252.
- Dauphas, N., Pourmand, A., 2011. Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature* 473, 489-492.
- Davies, P.C.W., 2003. Does life's rapid appearance imply a Martian origin? *Astrobiology* 3, 673-679.
- Davila, A.F., Fairen, A.G., Gago-Duport, L., Stoker, C., *et al.*, 2008. Subsurface formation of oxidants on Mars and implications for the preservation of organic biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 456-463.
- De Marcellus, P., Bertrand, M., Nuevo, M., Westall, F., *et al.*, 2011. Prebiotic significance of extraterrestrial ice photochemistry: Detection of hydantoin in organic residues. *Astrobiology* 11, 847-854.
- Delory, G.T., Farrell, W.M., Atreya, S.K., Renno, N.O., *et al.*, 2006. Oxidant enhancement in martian dust devils and storms: Storm electric fields and electron dissociative attachment. *Astrobiology* 6, 451-462.
- Derenne, S., Robert, F., 2010. Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science* 45, 1461-1475.

- Des Marais, D.J., 2010. Exploring Mars for Evidence of Habitable Environments and Life. *Proceedings of the American Philosophical Society* 154, 402.
- Des Marais, D.J., Harwit, M.O., Jucks, K.W., Kasting, J.F., *et al.*, 2002. Remote sensing of planetary properties and biosignatures on extrasolar terrestrial planets. *Astrobiology* 2, 153-181.
- Dobrica, E., Engrand, C., Duprat, J., Gounelle, M., *et al.*, 2009. Connection between micrometeorites and Wild 2 particles: From Antarctic snow to cometary ices. *Meteoritics & Planetary Science* 44, 1643-1661.
- Dobrica, E., Engrand, C., Quirico, E., Montagnac, G., *et al.*, 2011. Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science* 46, 1363-1375.
- Dodonova, N.Y., Sidorova, A.I., 1961. Photosynthesis of amino acids from a mixture of simple gases under influence of ultraviolet radiation in vacuum. *Biophysics-Ussr* 6, 14.
- Dose, K., Risi, S., 1968. On the radiochemical formation of amino acids by carboxylation and amination. *Zeitschrift fur Naturforschung. Teil B: Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie* 23, 581.
- Draganic, I.G., Draganic, Z.D., 1980. Radiation-chemical aspects of chemical evolution and radiation chemistry of simple cyano compounds. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* 15, 195-201.
- Duprat, J., Dobrica, E., Engrand, C., Aleon, J., *et al.*, 2010. Extreme deuterium excesses in ultracarbonaceous micrometeorites from central Antarctic snow. *Science* 328, 742-745.
- Ehlmann, B., Berger, G., Mangold, N., Michalski, J., *et al.*, 2013. Geochemical Consequences of Widespread Clay Mineral Formation in Mars' Ancient Crust. *Space Science Reviews* 174, 329-364.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., 2010. Geologic setting of serpentine deposits on Mars. *Geophysical research letters* 37, L06201.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Bibring, J.-P., *et al.*, 2011. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature* 479, 53-60.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Poulet, F., *et al.*, 2008. Orbital Identification of Carbonate-Bearing Rocks on Mars. *Science* 322, 1828-1832.
- Ehrenfreund, P., Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., *et al.*, 2001a. The Photostability of Amino Acids in Space. *The Astrophysical Journal Letters*, L95.
- Ehrenfreund, P., Glavin, D.P., Botta, O., Cooper, G.W., *et al.*, 2001b. Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Science* 98, 2138-2141.
- Ehrenfreund, P., Irvine, W., Becker, L., Blank, J., *et al.*, 2002. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Reports on Progress in Physics* 65, 1427.
- Ehrenfreund, P., Ruiterkamp, R., Peeters, Z., Foing, B., *et al.*, 2007. The ORGANICS experiment on BIOPAN V: UV and space exposure of aromatic compounds. *Planetary and Space Science* 55, 383-400.
- Eigenbrode, J., 2008. Fossil Lipids for Life-Detection: A Case Study from the Early Earth Record. *Space Science Reviews* 135, 161-185.

- Elsila, J.E., Glavin, D.P., Dworkin, J.P., 2009. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science* 44, 1323-1330.
- Encrenaz, T., Bezard, B., Greathouse, T.K., Richter, M.J., *et al.*, 2004. Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus* 170, 424-429.
- Encrenaz, T., Greathouse, T.K., Lefèvre, F., Atreya, S.K., 2012. Hydrogen peroxide on Mars: Observations, interpretation and future plans. *Planetary and Space Science* 68, 3-17.
- Ermer, O., Neudörfl, J., 2000. Structure of Mellitic Trianhydride. *Helvetica Chimica Acta* 83, 300-309.
- Errera, M., 1952. Etude photochimique de l'acide desoxyribonucléique: I. Mesures énergétiques. *Biochimica et Biophysica Acta* 8, 30-37.
- Espenson, J., 2002. LSC Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms. McGraw-Hill Education.
- Farmer, J.D., Des Marais, D.J., 1999. Exploring for a record of ancient Martian life. *Journal of Geophysical Research: Planets* 104, 26977-26995.
- Fassett, C.I., Head Iii, J.W., 2008. The timing of martian valley network activity: Constraints from buffered crater counting. *Icarus* 195, 61-89.
- Fassett, C.I., Head, J.W., 2011. Sequence and timing of conditions on early Mars. *Icarus* 211, 1204-1214.
- Fedo, C.M., Whitehouse, M., 2002. Metasomatic Origin of Quartz-Pyroxene Rock, Akilia, Greenland, and Implications for Earth's Earliest Life. *Science* 296, 1448-1452.
- Feldman, W.C., Prettyman, T.H., Maurice, S., Plaut, J.J., *et al.*, 2004. Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets* 109, E09006.
- Fenton, H.J., 1884. Oxidative properties of the H₂O₂/Fe²⁺ system and its application. *Journal of the Chemical Society* 65, 889-899.
- Ferris, J., 1992. Chemical Markers of Prebiotic Chemistry in Hydrothermal Systems, Marine Hydrothermal Systems and the Origin of Life. Springer Netherlands, pp. 109-134.
- Ferris, J., Edelson, E., Mount, N., Sullivan, A., 1979. The effect of clays on the oligomerization of HCN. *Journal of Molecular Evolution* 13, 317-330.
- Ferris, J.P., 2002. Montmorillonite catalysis of 30-50 mer oligonucleotides: laboratory demonstration of potential steps in the origin of the RNA world. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32, 311-332.
- Ferris, J.P., Joshi, P.C., Edelson, E.H., Lawless, J.G., 1978. HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *Journal of Molecular Evolution* 11, 293-311.
- Fischer, G., Cao, X., Cox, N., Francis, M., 2005. The FT-IR spectra of glycine and glycylglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices. *Chemical Physics* 313, 39-49.
- Flynn, G.J., 1996. The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth, Moon, and Planets* 71, 469-474.
- Flynn, G.J., Keller, L.P., Feser, M., Wirick, S., *et al.*, 2003. The origin of organic matter in the solar system: evidence from the interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4791-4806.

- Flynn, G.J., Keller, L.P., Jacobsen, C., Wirick, S., 2004. An assessment of the amount and types of organic matter contributed to the Earth by interplanetary dust. *Advances in Space Research* 33, 57-66.
- Forget, F., Haberle, R.M., Montmessin, F., Levrard, B., *et al.*, 2006. Formation of Glaciers on Mars by Atmospheric Precipitation at High Obliquity. *Science* 311, 368-371.
- Forget, F., Wordsworth, R., Millour, E., Madeleine, J.B., *et al.*, 2013. 3D modelling of the early martian climate under a denser CO₂ atmosphere: Temperatures and CO₂ ice clouds. *Icarus* 222, 81-99.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., *et al.*, 2004. Detection of Methane in the Atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758-1761.
- Furnes, H., de Wit, M., Staudigel, H., Rosing, M., *et al.*, 2007. A Vestige of Earth's Oldest Ophiolite. *Science* 315, 1704-1707.
- Gadermann, M., Vollmar, D., Signorell, R., 2007. Infrared spectroscopy of acetic acid and formic acid aerosols: pure and compound acid/ice particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 4535-4544.
- Gaillard, F., Michalski, J., Berger, G., McLennan, S.M., *et al.*, 2013. Geochemical reservoirs and timing of sulfur cycling on Mars. *Space Science Reviews* 174, 251-300.
- Gao, Q., Leung, K., 2005. Thermal evolution of acetic acid nanodeposits over 123-180 K on noncrystalline ice and polycrystalline ice studied by FTIR reflection-absorption spectroscopy: Hydrogen-bonding interactions in acetic acid and between acetic acid and ice. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 13263-13271.
- Gargaud, M., Martin, H., Lopez-Garcia, P., Montmerle, T., *et al.*, 2009. Le Soleil, la Terre... la vie. Belin, Paris.
- Garry, J.R.C., ten Kate, I.L., Ehrenfreund, P., Foing, B., 2007. Response of organics to simulated Martian conditions, In: ESA (Ed.), ESA Special Publication on the Response of Microorganisms to the Space Environment, pp. 47-58.
- Garry, J.R.C., ten Kate, I.L., Martins, Z., Nornberg, P., *et al.*, 2006. Analysis and survival of amino acids in Martian regolith analogs. *Meteoritics & Planetary Science* 41, 391-405.
- Gerakines, P.A., Hudson, R.L., 2013. Glycine's Radiolytic Destruction in Ices: First in situ Laboratory Measurements for Mars. *Astrobiology* 13, 647-655.
- Gerakines, P.A., Moore, M.H., Hudson, R.L., 2004. Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus* 170, 202-213.
- Gilmour, I., Holland, H.D., Turekian, K.K., 2003. 1.10 - Structural and Isotopic Analysis of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites, Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 269-290.
- Glavin, D.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., 2008. Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science* 43, 399-413.
- Glavin, D.P., Matrajt, G., Bada, J.L., 2004. Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research* 33, 106-113.
- Goldspiel, J.M., Squyres, S.W., 2011. Groundwater discharge and gully formation on martian slopes. *Icarus* 211, 238-258.

- Gomes, R., Levison, H.F., Tsiganis, K., Morbidelli, A., 2005. Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* 435, 466-469.
- Gontareva, N., 2005. Photochemical stability of biomolecules in the experiments modelling martian surface conditions. *International Journal of Astrobiology* 4, 93-96.
- Gontareva, N.B., Kuzicheva, E.A., Shelegedin, V.N., 2009. Synthesis and characterization of peptides after high-energy impact on the icy matrix: Preliminary step for further UV-induced formation. *Planetary and Space Science* 57, 441-445.
- Greenberg, J.M., 1993. Physical and chemical composition of comets - from interstellar space to the Earth, *The Chemistry of Life's Origins*. Springer, pp. 195-207.
- Grim, R.E., 1962. *Applied clay mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- Grotzinger, J., Crisp, J., Vasavada, A., Anderson, R., *et al.*, 2012. Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation. *Space Science Reviews* 170, 5-56.
- Guan, Y.Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F., *et al.*, 2010. UVolution: Compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planetary and Space Science* 58, 1327-1346.
- Gucker Jr, F.T., Gage, F.W., Moser, C.E., 1938. The Densities of Aqueous Solutions of Urea at 25 and 30° and the Apparent Molal Volume of Urea. *Journal of the American Chemical Society* 60, 2582-2588.
- Hagel, P., Gerding, J.J.T., Fieggen, W., Bloemendal, H., 1971. Cyanate formation in solutions of urea: I. Calculation of cyanate concentrations at different temperature and pH. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure* 243, 366-373.
- Halliday, A., Wänke, H., Birck, J.-L., Clayton, R., 2001. The accretion, composition and early differentiation of Mars. *Space Science Reviews* 96, 197-230.
- Hart, M.H., 1979. Habitable zones about main sequence stars. *Icarus* 37, 351-357.
- Hartmann, W.K., Neukum, G., 2001. Cratering Chronology and the Evolution of Mars. *Space Science Reviews* 96, 165-194.
- Hase, Y., Sala, O., 1976. The vibrational spectra of mellitic trianhydride. *Journal of Molecular Structure* 31, 23-28.
- Hayatsu, R., 1964. Orgueil Meteorite: Organic Nitrogen Contents. *Science* 146, 1291.
- Hayatsu, R., Studier, M.H., Moore, L.P., Anders, E., 1975. Purines and triazines in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 471-488.
- Haynes, W.M., Lide, D.R., 2010. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Boca Raton, FL.
- Hazen, R.M., Jones, A.P., Baross, J.A., 2013. Carbon in earth. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 75.
- Hazen, R.M., Sverjensky, D.A., 2010. Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2.
- Head, J.W., Kreslavsky, M.A., Pratt, S., 2002. Northern lowlands of Mars: Evidence for widespread volcanic flooding and tectonic deformation in the Hesperian Period. *Journal of Geophysical Research: Planets* 107, 3-1-3-29.

- Head, J.W., Marchant, D.R., Ghatan, G.J., 2004. Glacial deposits on the rim of a Hesperian-Amazonian outflow channel source trough: Mangala Valles, Mars. *Geophysical research letters* 31, L10701.
- Head, J.W., Pratt, S., 2001. Extensive Hesperian-aged south polar ice sheet on Mars: Evidence for massive melting and retreat, and lateral flow and ponding of meltwater. *Journal of Geophysical Research: Planets* 106, 12275-12299.
- Head, J.W., Wilson, L., 2007. Heat transfer in volcano-ice interactions on Mars: synthesis of environments and implications for processes and landforms. *Annals of Glaciology* 45, 1-13.
- Hecht, M.H., Kounaves, S.P., Quinn, R.C., West, S.J., *et al.*, 2009. Detection of perchlorate and the soluble chemistry of martian soil at the Phoenix lander site. *Science* 325, 64-67.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.
- Heinrich, M.N., Khare, B.N., McKay, C.P., 2007. Prebiotic organic synthesis in early Earth and Mars atmospheres: Laboratory experiments with quantitative determination of products formed in a cold plasma flow reactor. *Icarus* 191, 765-778.
- Hennet, R.J.C., Holm, N.G., Engel, M.H., 1992. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: A perpetual phenomenon? *Naturwissenschaften* 79, 361-365.
- Henning, T., Salama, F., 1998. Carbon in the Universe. *Science* 282, 2204-2210.
- Hinrichs, K.-U., Inagaki, F., 2012. Downsizing the Deep Biosphere. *Science* 338, 204-205.
- Hintze, P.E., Buhler, C.R., Schuerger, A.C., Calle, L.M., *et al.*, 2010. Alteration of five organic compounds by glow discharge plasma and UV light under simulated Mars conditions. *Icarus* 208, 749-757.
- Hirakawa, A.Y., Okada, H., Sasagawa, S., Tsuboi, M., 1985. Infrared and Raman spectra of adenine and its ¹⁵N and ¹³C substitution products. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 41, 209-216.
- Holland, H.D., 1984. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton University Press.
- Holm, N.G., Andersson, E., 2005. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: a review. *Astrobiology* 5, 444-460.
- Houck, R.C., 1930. A Note on the Density of Glycine. *Journal of the American Chemical Society* 52, 2420-2420.
- Hubbard, J.S., 1976. The pyrolytic release experiment: Measurement of carbon assimilation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 7, 281-292.
- Hubbard, J.S., Hardy, J.P., Voecks, G.E., Golub, E.E., 1973. Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products. *Journal of Molecular Evolution* 2, 149-166.
- Hubbard, J.S., Voecks, G.E., Hobby, G.L., Ferris, J.P., *et al.*, 1975. Ultraviolet-gas phase and - photocatalytic synthesis from CO and NH₃. *Journal of Molecular Evolution* 5, 223-241.
- Huber, C., Wächtershäuser, G., 1998. Peptides by Activation of Amino Acids with CO on (Ni,Fe)S Surfaces: Implications for the Origin of Life. *Science* 281, 670-672.

- Hudgins, D.M., Sandford, S.A., 1998. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. PAHs containing two to four rings. *The Journal of Physical Chemistry A* 102, 329-343.
- Hudson, R.L., Moore, M.H., 2004. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles. *Icarus* 172, 466-478.
- Hughes, D.W., 1978. Meteors, *Cosmic dust*. Wiley-Interscience, Chichester, pp. 123-185.
- Huguenin, R.L., Miller, K.J., Harwood, W.S., 1979. Frost-weathering on Mars: Experimental evidence for peroxide formation. *Journal of Molecular Evolution* 14, 103-132.
- Hulshof, J., Ponnampertuma, C., 1976. Prebiotic condensation reactions in an aqueous medium: A review of condensing agents. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 7, 197-224.
- Imanaka, H., Khare, B.N., Elsila, J.E., Bakes, E.L.O., *et al.*, 2004. Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* 168, 344-366.
- Irwin, L.N., Schulze-Makuch, D., 2001. Assessing the plausibility of life on other worlds. *Astrobiology* 1, 143-160.
- Johnson, A.P., Pratt, L.M., 2010. Metal-catalyzed degradation and racemization of amino acids in iron sulfate brines under simulated martian surface conditions. *Icarus* 207, 124-132.
- Johnson, A.P., Pratt, L.M., Vishnivetskaya, T., Pfiffner, S., *et al.*, 2011. Extended survival of several organisms and amino acids under simulated martian surface conditions. *Icarus* 211, 1162-1178.
- Johnson, P.V., Hodyss, R., Chernow, V.F., Lipscomb, D.M., *et al.*, 2012. Ultraviolet photolysis of amino acids on the surface of icy Solar System bodies. *Icarus* 221, 800-805.
- Johnson, S.S., Pavlov, A.A., Mischna, M.A., 2009. Fate of SO₂ in the ancient Martian atmosphere: Implications for transient greenhouse warming. *Journal of Geophysical Research: Planets* 114, E11011.
- Jorgensen, B.B., 2012. Shrinking majority of the deep biosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 15976-15977.
- Jortner, J., 2006. Conditions for the emergence of life on the early Earth: summary and reflections. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361, 1877-1891.
- Kaci, S., 2012. Simulation expérimentale de l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions environnementales martiennes. *Rapport de stage de Licence 3 de l'Université Paris Diderot (UFR de Chimie)*
- Kallmeyer, J., Pockalny, R., Adhikari, R.R., Smith, D.C., *et al.*, 2012. Global distribution of microbial abundance and biomass in subseafloor sediment. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 16213-16216.
- Kaneko, F., Tanaka, M., Narita, S., Kitada, T., *et al.*, 2005. Chemical evolution of amino acid induced by soft X-ray with synchrotron radiation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 144-147, 291-294.
- Kasting, J.F., Whitmire, D.P., Reynolds, R.T., 1993. Habitable Zones around Main Sequence Stars. *Icarus* 101, 108-128.

- Kelley, D.S., Karson, J.A., Fruh-Green, G.L., Yoerger, D.R., *et al.*, 2005. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428-1434.
- Kennedy, M.J., Pevear, D.R., Hill, R.J., 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science* 295, 657-660.
- Kenyon, D.H., Steinman, G., 1969. Biochemical predestination, New York.
- Keppler, F., Vigano, I., McLeod, A., Ott, U., *et al.*, 2012. Ultraviolet-radiation-induced methane emissions from meteorites and the Martian atmosphere. *Nature* 486, 93-96.
- Khare, B.N., Sagan, C., Thompson, W.R., Arakawa, E.T., *et al.*, 1994. Optical properties of poly-HCN and their astronomical applications. *Canadian Journal of Chemistry* 72, 678-694.
- Kieffer, H.H., Jakosky, B.M., Snyder, C.W., 1992. The planet Mars-From antiquity to the present. *Mars* 1, 1-33.
- Kieffer, H.H., Martin, T.Z., Peterfreund, A.R., Jakosky, B.M., *et al.*, 1977. Thermal and albedo mapping of Mars during the Viking primary mission. *Journal of Geophysical Research* 82, 4249-4291.
- Kilday, M.V., 1978. Enthalpies of Solution of Nucleic Acid Bases. 1. Adenine in Water. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 83, 347.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2009. Introduction to Organic Geochemistry. Wiley.
- Kim, Y.S., Wo, K.P., Maity, S., Atreya, S.K., *et al.*, 2013. Radiation-Induced Formation of Chlorine Oxides and Their Potential Role in the Origin of Martian Perchlorates. *Journal of the American Chemical Society* 135, 4910-4913.
- Kissel, J., Krueger, F.R., 1987. The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* 326, 755-760.
- Kitson, R.E., Griffith, N.E., 1952. Infrared Absorption Band Due to Nitrile Stretching Vibration. *Analytical Chemistry* 24, 334-337.
- Klein, H.P., 1978. The Viking biological experiments on Mars. *Icarus* 34, 666-674.
- Kleine, T., Palme, H., Mezger, K., Halliday, A.N., 2005. Hf-W chronometry of lunar metals and the age and early differentiation of the Moon. *Science* 310, 1671-1674.
- Klotz, I.M., Askounis, T., 1947. Absorption Spectra and Tautomerism of Cyanuric Acid, Melamine and Some Related Compounds. *Journal of the American Chemical Society* 69, 801-803.
- Kminek, G., Bada, J.L., 2006. The effect of ionizing radiation on the preservation of amino acids on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 245, 1-5.
- Koeppen, W.C., Hamilton, V.E., 2008. Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data. *Journal of Geophysical Research: Planets* 113, E05001.
- Konn, C., Charlou, J.-L., Donval, J.-P., Holm, N., *et al.*, 2009. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology* 258, 299-314.
- Kounaves, S.P., Hecht, M.H., Kapit, J., Gospodinova, K., *et al.*, 2010. Wet Chemistry experiments on the 2007 Phoenix Mars Scout Lander mission: Data analysis and results. *Journal of Geophysical Research* 115, E00E10.

- Krasnopolsky, V.A., Maillard, J.P., Owen, T.C., 2004. Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus* 172, 537-547.
- Kuhn, W.R., Atreya, S.K., 1979. Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution* 14, 57-64.
- Kutzelnigg, W., Mecke, R., Schrader, B., Nerdel, F., *et al.*, 1961. Die Schwingungsspektren des Harnstoff-Moleküls, des Harnstoff-Kristalls und des Wirtsgitters der Harnstoff-Einschlußverbindungen. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 65, 109-119.
- Kwok, S., 2009. Organic matter in space: from star dust to the Solar System. *Astrophysics and Space Science* 319, 5-21.
- Kwok, S., 2011. Organic Matter in the Universe. Wiley.
- Lahav, N., White, D., Chang, S., 1978. Peptide formation in the prebiotic era: thermal condensation of glycine in fluctuating clay environments. *Science* 201, 67-69.
- Lake, J.A., 1988. Origin of the eukaryotic nucleus determined by rate-invariant analysis of rRNA sequences. *Nature* 331, 184-186.
- Lammer, H., Bredehöft, J., Coustenis, A., Khodachenko, M., *et al.*, 2009. What makes a planet habitable? *Astronomy and Astrophysics Review* 17, 181-249.
- Lammer, H., Chassefière, E., Karatekin, O., Morschhauser, A., *et al.*, 2013. Outgassing history and escape of the martian atmosphere and water inventory. *Space Science Reviews* 174, 113-154.
- Lammer, H., Molina-Cuberos, G.J., Stumftner, W., Kargl, G., *et al.*, 2001. Exposure of the ancient martian surface to extraterrestrial radiation and its implication for molecules essential for life., In: ESA-SP-496 (Ed.), First European Workshop on Exo-Astro-biology.
- Lang, S.Q., Butterfield, D.A., Schulte, M., Kelley, D.S., *et al.*, 2010. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 941-952.
- Langhoff, S.R., 1996. Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations, and anions. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 2819-2841.
- Laskar, J., Correia, A.C.M., Gastineau, M., Joutel, F., *et al.*, 2004. Long term evolution and chaotic diffusion of the insolation quantities of Mars. *Icarus* 170, 343-364.
- Lasue, J., Mangold, N., Hauber, E., Clifford, S., *et al.*, 2013. Quantitative assessments of the martian hydrosphere. *Space Science Reviews* 174, 155-212.
- Lee, S., Julian, R.R., Valentine, S.J., Reilly, J.P., *et al.*, 2012. Biomolecular condensation via ultraviolet excitation in vacuo. *International Journal of Mass Spectrometry* 316-318, 6-11.
- Lee, S., Valentine, S.J., Reilly, J.P., Clemmer, D.E., 2011. Controlled formation of peptide bonds in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society* 133, 15834-15837.
- Lefèvre, F., Forget, F., 2009. Observed variations of methane on Mars unexplained by known atmospheric chemistry and physics. *Nature* 460, 720-723.
- Leverington, D.W., 2011. A volcanic origin for the outflow channels of Mars: Key evidence and major implications. *Geomorphology* 132, 51-75.
- Levin, G.V., 2001. O₂- Ions and the Mars Labeled Release Response. *Science* 291, 2041.

- Levin, G.V., Straat, P.A., 1976. Labeled release - An experiment in radiorespirometry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 7, 293-311.
- Levin, G.V., Straat, P.A., 1977. Recent results from the Viking Labeled Release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research* 82, 4663-4667.
- Levin, G.V., Straat, P.A., 1981. A search for a nonbiological explanation of the Viking Labeled Release life detection experiment. *Icarus* 45, 494-516.
- Levy, M., Miller, S.L., Brinton, K., Bada, J.L., 2000. Prebiotic Synthesis of Adenine and Amino Acids Under Europa-like Conditions. *Icarus* 145, 609-613.
- Lima-Vieira, P., Costa, A.M., Oliveira, S., Gomes, P.J., *et al.*, 2007. Photoabsorption of biomolecules and radiation damage - studies in adenine films. *Journal of Physics: Conference Series* 88, 012004.
- Lin, L.-H., Wang, P.-L., Rumble, D., Lippmann-Pipke, J., *et al.*, 2006. Long-term sustainability of a high-energy, low-diversity crustal biome. *Science* 314, 479-482.
- Lindsey, J.S., Chandrasekhar, V., Taniguchi, M., Ptaszek, M., 2011. Abiotic formation of uroporphyrinogen and coproporphyrinogen from acyclic reactants. *New Journal of Chemistry* 35, 65-75.
- Liu, Z., Zhong, L., Ying, P., Feng, Z., *et al.*, 2008. Crystallization of metastable [beta] glycine from gas phase via the sublimation of [alpha] or [gamma] form in vacuum. *Biophysical Chemistry* 132, 18-22.
- Lohrmann, R., 1972. Formation of urea and guanidine by irradiation of ammonium cyanide. *Journal of Molecular Evolution* 1, 263-269.
- Lopez-Garcia, P., Moreira, D., Douzery, E., Forterre, P., *et al.*, 2006. Ancient fossil record and early evolution (ca. 3.8 to 0.5 Ga), From Suns to Life: A Chronological Approach to the History of Life on Earth. Springer, pp. 247-290.
- Love, S., Brownlee, D., 1993. A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust. *Science* 262, 550-553.
- Lowe, C., Rees, M., Markham, R., 1963. Synthesis of Complex Organic Compounds from Simple Precursors: Formation of Amino-Acids, Amino-Acid Polymers, Fatty Acids and Purines from Ammonium Cyanide. *Nature* 199, 219-222.
- Lowenthal, M.S., Khanna, R.K., Moore, M.H., 2002. Infrared spectrum of solid isocyanic acid (HNCO): vibrational assignments and integrated band intensities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58, 73-78.
- Lynden-bell, R.M., 2010. Water and Life: The Unique Properties of H₂O. Taylor & Francis Group.
- Madeleine, J.B., Forget, F., Head, J.W., Levrard, B., *et al.*, 2009. Amazonian northern mid-latitude glaciation on Mars: A proposed climate scenario. *Icarus* 203, 390-405.
- Mahaffy, P., Webster, C., Cabane, M., Conrad, P., *et al.*, 2012. The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Science Reviews* 170, 401-478.
- Mahaffy, P.R., Cabane, M., Webster, C.R., Archer, P.D., *et al.*, 2013. Curiosity's Sample Analysis at Mars (SAM) Investigation: Overview of Results from the First 120 Sols on Mars, 44th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston.

- Mahaffy, P.R., Webster, C.R., Atreya, S.K., Franz, H., *et al.*, 2013. Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science* 341, 263-266.
- Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J., Tyagi, D., 2005. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 13-19.
- Mangold, N., Adeli, S., Conway, S., Ansan, V., *et al.*, 2012. A chronology of early Mars climatic evolution from impact crater degradation. *Journal of Geophysical Research: Planets* 117, E04003.
- Martin, H., Claeys, P., Gargaud, M., Pinti, D., *et al.*, 2006. 6. Environmental context. *Earth, Moon, and Planets* 98, 205-245.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., Russell, M.J., 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology* 6, 805-814.
- Martinez, G., Renno, N., 2013. Water and Brines on Mars: Current Evidence and Implications for MSL. *Space Science Reviews*, 1-23.
- Marzo, G.A., Davila, A.F., Tornabene, L.L., Dohm, J.M., *et al.*, 2010. Evidence for Hesperian impact-induced hydrothermalism on Mars. *Icarus* 208, 667-683.
- Masuda, T.M., A.; Yamauchi, K.; Kondo, M., 1980. A mechanism of direct photoreduction of ferricytochrome c. *Journal of Radiation Research* 21, 149-156.
- Maté, B., Herrero, V.J., Rodriguez-Lazcano, Y., Fernandez-Torre, D., *et al.*, 2012. Cyanate Ion in Compact Amorphous Water Ice. *The Astrophysical Journal* 759, 90.
- Mathlouthi, M., Seuvre, A.M., Koenig, J.L., 1984. Ft-ir and laser-Raman spectra of adenine and adenosine. *Carbohydrate research* 131, 1-15.
- Matrajt, G., Flynn, G., Brownlee, D., Joswiak, D., *et al.*, 2013. The Origin of the 3.4 μ m Feature in Wild 2 Cometary Particles and in Ultracarbonaceous Interplanetary Dust Particles. *The Astrophysical Journal* 765, 145.
- Matrajt, G., Taylor, S., Flynn, G., Brownlee, D., *et al.*, 2003. A nuclear microprobe study of the distribution and concentration of carbon and nitrogen in Murchison and Tagish Lake meteorites, Antarctic micrometeorites, and IDPs: Implications for astrobiology. *Meteoritics & Planetary Science* 38, 1585-1600.
- Maurette, M., 1998. Carbonaceous Micrometeorites and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 28, 385-412.
- Maurette, M., Duprat, J., Engrand, C., Gounelle, M., *et al.*, 2000. Accretion of neon, organics, CO₂, nitrogen and water from large interplanetary dust particles on the early Earth. *Planetary and Space Science* 48, 1117-1137.
- McCollom, T.M., 2013. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Rev Mineral Geochem* 75, 467-494.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2007. Abiotic Synthesis of Organic Compounds in Deep-Sea Hydrothermal Environments. *Chemical Reviews* 107, 382-401.
- McDonald, G.D., de Vanssay, E., Buckley, J.R., 1998. Oxidation of Organic Macromolecules by Hydrogen Peroxide: Implications for Stability of Biomarkers on Mars. *Icarus* 132, 170-175.

- McEwen, A.S., Ojha, L., Dundas, C.M., Mattson, S.S., *et al.*, 2011. Seasonal Flows on Warm Martian Slopes. *Science* 333, 740-743.
- McKay, C.P., 2010. An origin of life on Mars. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2.
- McKenna-Lawlor, S., Gonçalves, P., Keating, A., Morgado, B., *et al.*, 2012. Characterization of the particle radiation environment at three potential landing sites on Mars using ESA's MEREM models. *Icarus* 218, 723-734.
- McSween, H.Y., 2002. The rocks of Mars, from far and near. *Meteoritics & Planetary Science* 37, 7-25.
- McSween, H.Y., McGlynn, I.O., Rogers, A.D., 2010. Determining the modal mineralogy of Martian soils. *Journal of Geophysical Research: Planets* 115, E00F12.
- Mecherikunnel, A.T., Gatlin, J.A., Richmond, J.C., 1983. Data on total and spectral solar irradiance. *Applied optics* 22, 1354-1359.
- Menez, B., Pasini, V., Brunelli, D., 2012. Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nature Geoscience* 5, 133-137.
- Meunier, A., Petit, S., Ehlmann, B.L., Dudoignon, P., *et al.*, 2012. Magmatic precipitation as a possible origin of Noachian clays on Mars. *Nature Geoscience* 5, 739-743.
- Mezger, K., Debaille, V., Kleine, T., 2013. Core Formation and Mantle Differentiation on Mars. *Space Science Reviews* 174, 27-48.
- Michalski, J.R., Cuadros, J., Niles, P.B., Parnell, J., *et al.*, 2013. Groundwater activity on Mars and implications for a deep biosphere. *Nature Geoscience* 6, 133-138.
- Michalski, J.R., Niles, P.B., 2010. Deep crustal carbonate rocks exposed by meteor impact on Mars. *Nature Geoscience* 3, 751-755.
- Milbury, C., Schubert, G., Raymond, C.A., Smrekar, S.E., *et al.*, 2012. The history of Mars' dynamo as revealed by modeling magnetic anomalies near Tyrrhenus Mons and Syrtis Major. *Journal of Geophysical Research: Planets* 117, E10007.
- Mileikowsky, C., Cucinotta, F.A., Wilson, J.W., Gladman, B., *et al.*, 2000a. Natural transfer of viable microbes in space: 1. From Mars to Earth and Earth to Mars. *Icarus* 145, 391-427.
- Mileikowsky, C., Cucinotta, F.A., Wilson, J.W., Gladman, B., *et al.*, 2000b. Risks threatening viable transfer of microbes between bodies in our solar system. *Planetary and Space Science* 48, 1107-1115.
- Milkovich, S.M., Head, J.W., 2005. North polar cap of Mars: Polar layered deposit characterization and identification of a fundamental climate signal. *Journal of Geophysical Research: Planets* 110, E01005.
- Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* 117, 528-529.
- Miller, S.L., 1957. The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. *Biochimica et Biophysica Acta* 23, 480-489.
- Mischna, M.A., Baker, V., Milliken, R., Richardson, M., *et al.*, 2013. Effects of obliquity and water vapor/trace gas greenhouses in the early martian climate. *Journal of Geophysical Research: Planets* 118, 560-576.

- Mita, H., Nomoto, S., Terasaki, M., Shimoyama, A., *et al.*, 2005. Prebiotic formation of polyamino acids in molten urea. *International Journal of Astrobiology* 4, 145-154.
- Mobley, H.L., Hausinger, R.P., 1989. Microbial ureases: significance, regulation, and molecular characterization. *Microbiological Reviews* 53, 85-108.
- Mohamed, T.A., Shabaan, I.A., Zoghaib, W.M., Husband, J., *et al.*, 2009. Tautomerism, normal coordinate analysis, vibrational assignments, calculated IR, Raman and NMR spectra of adenine. *Journal of Molecular Structure* 938, 263-276.
- Möhlmann, D., 2010. The three types of liquid water in the surface of present Mars. *International Journal of Astrobiology* 9, 45-49.
- Möhlmann, D.T.F., 2004. Water in the upper martian surface at mid- and low-latitudes: presence, state, and consequences. *Icarus* 168, 318-323.
- Mojzsis, S.J., Arrhenius, G., McKeegan, K., Harrison, T., *et al.*, 1996. Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature* 384, 55-59.
- Molina-Cuberos, G.J., Stumptner, W., Lammer, H., Kömle, N.I., *et al.*, 2001. Cosmic Ray and UV Radiation Models on the Ancient Martian Surface. *Icarus* 154, 216-222.
- Moore, M., Hudson, R., Ferrante, R., 2003. Radiation products in processed ices relevant to Edgeworth-Kuiper-belt objects. *Earth, Moon, and Planets* 92, 291-306.
- Moores, J., Smith, P., Tanner, R., Schuerger, A., *et al.*, 2007. The shielding effect of small-scale martian surface geometry on ultraviolet flux. *Icarus* 192, 417-433.
- Moores, J.E., Schuerger, A.C., 2012. UV degradation of accreted organics on Mars: IDP longevity, surface reservoir of organics, and relevance to the detection of methane in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 117, E08008.
- Morris, R.V., Golden, D.C., Bell, J.F., Shelfer, T.D., *et al.*, 2000. Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder samples. *Journal of Geophysical Research* 105, 1757-1817.
- Morris, R.V., Klingelhofer, G., Bernhardt, B., Schroder, C., *et al.*, 2004. Mineralogy at Gusev Crater from the Mossbauer Spectrometer on the Spirit Rover. *Science* 305, 833-836.
- Morris, R.V., Ruff, S.W., Gellert, R., Ming, D.W., *et al.*, 2010. Identification of Carbonate-Rich Outcrops on Mars by the Spirit Rover. *Science* 329, 421-424.
- Morthekai, P., Jain, M., Dartnell, L., Murray, A.S., *et al.*, 2007. Modelling of the dose-rate variations with depth in the Martian regolith using GEANT4. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 580, 667-670.
- Mouginot, J., Pommerol, A., Beck, P., Kofman, W., *et al.*, 2012. Dielectric map of the Martian northern hemisphere and the nature of plain filling materials. *Geophysical research letters* 39, L02202.
- Mumma, M.J., Charnley, S.B., 2011. The chemical composition of comets - Emerging taxonomies and natal heritage. *Astronomy and Astrophysics* 49, 471.
- Mumma, M.J., Villanueva, G.L., Novak, R.E., Hewagama, T., *et al.*, 2009. Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. *Science* 323, 1041-1045.

- Munoz Caro, G., Schutte, W., 2003. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astronomy and Astrophysics* 412, 121-132.
- Mustard, J.F., Adler, M., Allwood, A., Bass, D.S., *et al.*, 2013. Report of the Mars 2020 Science Definition Team.
http://mepag.jpl.nasa.gov/reports/MEP/Mars_2020_SDT_Report_Final.pdf.
- Mustard, J.F., Murchie, S., Pelkey, S., Ehlmann, B., *et al.*, 2008. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature* 454, 305-309.
- Mutsukura, N., Akita, K.-i., 1999. Infrared absorption spectroscopy measurements of amorphous CNx films prepared in CH₄/N₂ r.f. discharge. *Thin Solid Films* 349, 115-119.
- Naraoka, H., Shimoyama, A., Komiya, M., Yamamoto, H., *et al.*, 1988. Hydrocarbons in the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chemistry Letters*, 831-834.
- Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K.F., Rosa, J.D.L., Iniguez, E., *et al.*, 2006. The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103, 16089-16094.
- Navarro-Gonzalez, R., Negron-Mendoza, A., Chacon, E., 1989. The γ -irradiation of aqueous solutions of urea. Implications for chemical evolution. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 19, 109-118.
- Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A.C., *et al.*, 2010. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *Journal of Geophysical Research* 115, E12010.
- Navarro-Gonzalez, R., Vargas, E., Guadalupe De la rosa, J., Raga, A.C., *et al.*, 2011. Correction to "Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars". *Journal of Geophysical Research*.
- Negron-Mendoza, A., Navarro-Gonzalez, R., Torres, J.L., 1986. Some aspects of the gamma radiolysis of aqueous solutions of urea in the context of chemical evolution. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 16, 305-306.
- Nelson, K., Robertson, M., Levy, M., Miller, S., 2001. Concentration by Evaporation and the Prebiotic Synthesis of Cytosine. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31, 221-229.
- Neukum, G., Jaumann, R., Hoffmann, H., Hauber, E., *et al.*, 2004. Recent and episodic volcanic and glacial activity on Mars revealed by the High Resolution Stereo Camera. *Nature* 432, 971-979.
- Niles, P., Catling, D., Berger, G., Chassefière, E., *et al.*, 2013. Geochemistry of Carbonates on Mars: Implications for Climate History and Nature of Aqueous Environments. *Space Science Reviews* 174, 301-328.
- Niles, P.B., Boynton, W.V., Hoffman, J.H., Ming, D.W., *et al.*, 2010. Stable Isotope Measurements of Martian Atmospheric CO₂ at the Phoenix Landing Site. *Science* 329, 1334-1337.
- Nimmo, F., Hart, S., Korycansky, D., Agnor, C., 2008. Implications of an impact origin for the martian hemispheric dichotomy. *Nature* 453, 1220-1223.
- Noblet, A., 2011. Recherche d'indices de vie sur Mars : Caractérisation de l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions d'irradiation et d'oxydation représentatives de la surface de Mars. *Thèse de l'Université Paris Diderot*, http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/65/37/38/PDF/Noblet_Manuscrit_thA_se.pdf.

- Noblet, A., Stalport, F., Guan, Y.Y., Poch, O., *et al.*, 2012. The PROCESS experiment: amino and carboxylic acids under Mars-like surface UV radiation conditions in low-Earth orbit. *Astrobiology* 12, 436-444.
- Nuevo, M., Bredehöft, J.H., Meierhenrich, U.J., d'Hendecourt, L., *et al.*, 2010. Urea, glycolic acid, and glycerol in an organic residue produced by ultraviolet irradiation of interstellar/pre-cometary ice analogs. *Astrobiology* 10, 245-256.
- Nuevo, M., Milam, S.N., Sandford, S.A., 2012. Nucleobases and Prebiotic Molecules in Organic Residues Produced from the Ultraviolet Photo-Irradiation of Pyrimidine in NH₃ and H₂O+NH₃ Ices. *Astrobiology* 12, 295-314.
- Nyquist, R.A., 2001. Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectra: Variables in data interpretation of infrared and Raman spectra, Academic Press ed. Academic Press, San Diego.
- Oro, J., 1960. Synthesis of adenine from ammonium cyanide. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 2, 407-412.
- Oro, J., Holzer, G., 1979. The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated Martian conditions. *Journal of Molecular Evolution* 14, 153-160.
- Orofino, V., Blanco, A., D'Elia, M., Licchelli, D., *et al.*, 2010. Study of terrestrial fossils in phyllosilicate-rich soils: Implication in the search for biosignatures on Mars. *Icarus* 208, 202-206.
- Osinski, G.R., Tornabene, L.L., Banerjee, N.R., Cockell, C.S., *et al.*, 2013. Impact-generated hydrothermal systems on Earth and Mars. *Icarus* 224, 347-363.
- Owen, T., 1982. The composition of the martian atmosphere. *Advances in Space Research* 2, 75-80.
- Oyama, V.I., 1972. The gas exchange experiment for life detection: The Viking Mars Lander. *Icarus* 16, 167-184.
- Pääbo, S., Poinar, H., Serre, D., Jaenicke-Després, V., *et al.*, 2004. Genetic analyses from ancient DNA. *Annual Review of Genetics* 38, 645-679.
- Palm, C., Calvin, M., 1962. Primordial Organic Chemistry. I. Compounds Resulting from Electron Irradiation of C₁₄H₄. *Journal of the American Chemical Society* 84, 2115-2121.
- Papineau, D., De Gregorio, B.T., Cody, G.D., Fries, M.D., *et al.*, 2010. Ancient graphite in the Eoarchean quartz-pyroxene rocks from Akilia in southern West Greenland I: Petrographic and spectroscopic characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5862-5883.
- Papineau, D., De Gregorio, B.T., Cody, G.D., O'Neil, J., *et al.*, 2011. Young poorly crystalline graphite in the >3.8-Gyr-old Nuvvuagittuq banded iron formation. *Nature Geoscience* 4, 376-379.
- Parker, E.T., Cleaves, H.J., Dworkin, J.P., Glavin, D.P., *et al.*, 2011. Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H₂S-rich spark discharge experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 5526-5531.
- Parkinson, W., Yoshino, K., 2003. Absorption cross-section measurements of water vapor in the wavelength region 181-199 nm. *Chemical Physics* 294, 31-35.
- Parnell, J., Cullen, D., Sims, M.R., Bowden, S., *et al.*, 2007. Searching for life on Mars: selection of molecular targets for ESA's aurora ExoMars mission. *Astrobiology* 7, 578-604.

- Pascal, R., Boiteau, L., Forterre, P., Gargaud, M., *et al.*, 2006. Prebiotic Chemistry - Biochemistry - Emergence of Life (4.4-2 Ga). *Earth, Moon, and Planets* 98, 153-203.
- Patel, M., Bérces, A., Keregyarto, T., Ronto, G., *et al.*, 2004. Annual solar UV exposure and biological effective dose rates on the Martian surface. *Advances in Space Research* 33, 1247-1252.
- Patel, M.R., Bérces, A., Kolb, C., Lammer, H., *et al.*, 2003. Seasonal and diurnal variations in Martian surface ultraviolet irradiation: biological and chemical implications for the Martian regolith. *International Journal of Astrobiology* 2, 21-34.
- Patel, M.R., Zarnecki, J.C., Catling, D.C., 2002. Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science* 50, 915-927.
- Pavlov, A., Vasilyev, G., Ostryakov, V., Pavlov, A., *et al.*, 2012. Degradation of the organic molecules in the shallow subsurface of Mars due to irradiation by cosmic rays. *Geophysical research letters* 39, L13202.
- Peck, W.H., Valley, J.W., Wilde, S.A., Graham, C.M., 2001. Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3.3 to 4.4 Ga zircons: Ion microprobe evidence for high ^{18}O continental crust and oceans in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4215-4229.
- Pendleton, Y., Tielens, A., Tokunaga, A., Bernstein, M., 1999. The interstellar 4.62 micron band. *The Astrophysical Journal* 513, 294.
- Pering, K.L., Ponnamperna, C., 1971. Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science* 173, 237-239.
- Perron, J.T., Mitrovica, J.X., Manga, M., Matsuyama, I., *et al.*, 2007. Evidence for an ancient Martian ocean in the topography of deformed shorelines. *Nature* 447, 840-843.
- Perun, S., Sobolewski, A.L., Domcke, W., 2005. Photostability of 9H-adenine: mechanisms of the radiationless deactivation of the lowest excited singlet states. *Chemical Physics* 313, 107-112.
- Peters, K.E., Walters, C.C.C., Moldowan, J.J.M., 2005. The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history. 1. Cambridge University Press.
- Phillips, R.J., Zuber, M.T., Solomon, S.C., Golombek, M.P., *et al.*, 2001. Ancient Geodynamics and Global-Scale Hydrology on Mars. *Science* 291, 2587-2591.
- Pilling, S., Mendes, L.A.V., Bordalo, V., Guaman, C.F.M., *et al.*, 2012. The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions. *Astrobiology* 13, 79-91.
- Pizzarello, S., Cooper, G.W., Flynn, G.J., 2006. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles, Meteorites and the Early Solar System II, pp. 625-651.
- Pizzarello, S., Holmes, W., 2009. Nitrogen-containing compounds in two CR2 meteorites: ^{15}N composition, molecular distribution and precursor molecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2150-2162.
- Pizzarello, S., Huang, Y., Alexandre, M.R., 2008. Molecular asymmetry in extraterrestrial chemistry: Insights from a pristine meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 3700-3704.
- Plaut, J.J., Safaeinili, A., Holt, J.W., Phillips, R.J., *et al.*, 2009. Radar evidence for ice in lobate debris aprons in the mid-northern latitudes of Mars. *Geophysical research letters* 36, L02203.

- Poch, O., Coll, P., Buch, A., Ramirez, S.I., *et al.*, 2012. Production yields of organics of astrobiological interest from H₂O-NH₃ hydrolysis of Titan's tholins. *Planetary and Space Science* 61, 114-123.
- Pouchert, C.J., 1975. The Aldrich Library of Infrared Spectra.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J.F., Gendrin, A., *et al.*, 2005. Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature* 438, 623-627.
- Quantin, C., Flahaut, J., Clenet, H., Allemand, P., *et al.*, 2012. Composition and structures of the subsurface in the vicinity of Valles Marineris as revealed by central uplifts of impact craters. *Icarus* 221, 436-452.
- Quinn, R.C., Chittenden, J.D., Kounaves, S.P., Hecht, M.H., 2011. The oxidation-reduction potential of aqueous soil solutions at the Mars Phoenix landing site. *Geophysical research letters* 38, L14202.
- Quinn, R.C., Martucci, H.F.H., Miller, S.R., Bryson, C.E., *et al.*, 2013. Perchlorate Radiolysis on Mars and the Origin of Martian Soil Reactivity. *Astrobiology* sous presse.
- Quinn, R.C., Zent, A.P., 1999. Peroxide-modified titanium dioxide: a chemical analog of putative Martian soil oxidants. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29, 59-72.
- Quinn, R.C., Zent, A.P., Grunthaner, F.J., Ehrenfreund, P., *et al.*, 2005. Detection and characterization of oxidizing acids in the Atacama Desert using the Mars Oxidation Instrument. *Planetary and Space Science* 53, 1376-1388.
- Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., McMillan, P.F., *et al.*, 2008. New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus* 198, 218-231.
- Raulin, F., Brasse, C., Poch, O., Coll, P., 2012. Prebiotic-like chemistry on Titan. *Chemical Society Reviews* 41, 5380-5393.
- Raunier, S., Chiavassa, T., Duvernay, F., Borget, F., *et al.*, 2004. Tentative identification of urea and formamide in ISO-SWS infrared spectra of interstellar ices. *Astronomy and Astrophysics* 416, 165-169.
- Rehder, D., 2010. The Solar System, Chemistry in Space. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 99-201.
- Renoult, D., McCallum, K., Woods, R., 1969. Gamma radiolysis of crystalline urea. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* 1, 495-503.
- Rieder, R., Economou, T., Wanke, H., Turkevich, A., *et al.*, 1997. The chemical composition of Martian soil and rocks returned by the mobile alpha proton X-ray spectrometer: Preliminary results from the X-ray mode. *Science* 278, 1771-1774.
- Robertson, M.P., Miller, S.L., 1995. An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil. *Nature* 377, 257-257.
- Rodier, C., Laurent, C., Szopa, C., Sternberg, R., *et al.*, 2002. Chirality and the origin of life: In situ enantiomeric separation for future space missions. *Chirality* 14, 527-532.
- Rontó, G., Bérces, A., Lammer, H., Cockell, C.S., *et al.*, 2003. Solar UV Irradiation Conditions on the Surface of Mars. *Photochemistry and Photobiology* 77, 34-40.
- Rosado, M.T., Duarte, M.L.T.S., Fausto, R., 1998. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. *Vibrational Spectroscopy* 16, 35-54.

- Rousseau, B., Keuleers, R., Desseyn, H., Geise, H.J., *et al.*, 1999. Solids modeled by ab-initio crystal field methods. Effects of intermolecular interactions on the vibrational spectrum of urea. *Chemical Physics Letters* 302, 55-59.
- Roy, D., Najafian, K., von Ragué Schleyer, P., 2007. Chemical evolution: The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 17272-17277.
- Rubin, A.E., Grossman, J.N., 2010. Meteorite and meteoroid: New comprehensive definitions. *Meteoritics & Planetary Science* 45, 114-122.
- Ruff, S.W., Farmer, J.D., Calvin, W.M., Herkenhoff, K.E., *et al.*, 2011. Characteristics, distribution, origin, and significance of opaline silica observed by the Spirit rover in Gusev crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 116, E00F23.
- Salama, F., 2008. PAHs in Astronomy - A Review. *Proceedings of the International Astronomical Union* 4, 357-366.
- Sander, S.P., Golden, D., Kurylo, M., Moortgat, G., *et al.*, 2006. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15. *JPL Publication* 06-2.
- Sandford, S.A., Aléon, J., Alexander, C.M.O.D., Araki, T., *et al.*, 2006. Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science* 314, 1720-1724.
- Schenk, P., 2010. Atlas of the Galilean Satellites. Cambridge University Press.
- Schlesinger, G., Miller, S.L., 1983. Prebiotic synthesis in atmospheres containing CH₄, CO and CO₂. 2. Hydrogen-cyanide, formaldehyde and ammonia. *Journal of Molecular Evolution* 19, 383-390.
- Schmitt-Kopplina, P., Gabelicab, Z., Gougeonc, R.D., Feketea, A., *et al.*, 2010. High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107, 2763-2768.
- Schopf, J.W., 1993. Microfossils of the Early Archean Apex chert: new evidence of the antiquity of life. *Science* 260, 640-646.
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Czaja, A.D., Tripathi, A.B., 2007. Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils. *Precambrian Research* 158, 141-155.
- Schröder, C., Rodionov, D.S., McCoy, T.J., Jolliff, B.L., *et al.*, 2008. Meteorites on Mars observed with the Mars Exploration Rovers. *Journal of Geophysical Research: Planets* 113, E06S22.
- Schuerger, A.C., Clausen, C., Britt, D., 2011. Methane evolution from UV-irradiated spacecraft materials under simulated martian conditions: Implications for the Mars Science Laboratory (MSL) mission. *Icarus* 213, 393-403.
- Schuerger, A.C., Fajardo-Cavazos, P., Clausen, C.A., Moores, J.E., *et al.*, 2008. Slow degradation of ATP in simulated martian environments suggests long residence times for the biosignature molecule on spacecraft surfaces on Mars. *Icarus* 194, 86-100.
- Schuerger, A.C., Mancinelli, R.L., Kern, R.G., Rothschild, L.J., *et al.*, 2003. Survival of endospores of *Bacillus subtilis* on spacecraft surfaces under simulated martian environments:: implications for the forward contamination of Mars. *Icarus* 165, 253-276.

- Schuerger, A.C., Moores, J.E., Clausen, C.A., Barlow, N.G., *et al.*, 2012. Methane from UV-irradiated carbonaceous chondrites under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* 117, E08007.
- Schuerger, A.C., Richards, J.T., Newcombe, D.A., Venkateswaran, K., 2006. Rapid inactivation of seven *Bacillus* spp. under simulated Mars UV irradiation. *Icarus* 181, 52-62.
- Schutte, W., Khanna, R., 2003. Origin of the 6.85 m band near young stellar objects: The ammonium ion (NH₄⁺) revisited. *Astronomy and Astrophysics* 398, 1049-1062.
- Schuttlefield, J.D., Sambur, J.B., Gelwicks, M., Eggleston, C.M., *et al.*, 2011. Photooxidation of Chloride by Oxide Minerals: Implications for Perchlorate on Mars. *Journal of the American Chemical Society* 133, 17521-17523.
- Segura, T.L., Toon, O.B., Colaprete, A., Zahnle, K., 2002. Environmental effects of large impacts on Mars. *Science* 298, 1977-1980.
- Selsis, F., Kasting, J., Levrard, B., Paillet, J., *et al.*, 2007. Habitable planets around the star Gliese 581? *Astronomy and Astrophysics* 476, 1373-1387.
- Sephton, M., Love, G., Watson, J., Verchovsky, A., *et al.*, 2004. Hydropyrolysis of insoluble carbonaceous matter in the Murchison meteorite: new insights into its macromolecular structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1385-1393.
- Sephton, M.A., 2002. Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports* 19, 292-311.
- Sephton, M.A., Hazen, R.M., 2013. On the origins of deep hydrocarbons. *Rev Mineral Geochem* 75, 449-465.
- Setlow, R., Boyce, R., 1960. The Ultraviolet Light Inactivation of ΦX174 Bacteriophage at Different wave Lengths and pH's. *Biophysical Journal* 1, 29-41.
- Shaker, S.A., Farina, Y., Mahmmoud, S., 2010. Synthesis and Characterization of Mixed Ligand Complexes of Caffeine, Adenine and Thiocyanate with Some Transition Metal Ions. *Sains Malaysiana* 39, 957-962.
- Shaw, G.H., 2008. Earth's atmosphere - Hadean to early Proterozoic. *Chemie der Erde - Geochemistry* 68, 235-264.
- Shinamura, S., Miyazaki, E., Takimiya, K., 2010. Synthesis, Properties, Crystal Structures, and Semiconductor Characteristics of Naphtho[1,2-b:5,6-b']dithiophene and -diselenophene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* 75, 1228-1234.
- Shkrob, I.A., Chmerisov, S.D., 2009. Light induced fragmentation of polyfunctional carboxylated compounds on hydrated metal oxide particles: from simple organic acids to peptides. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 17138-17150.
- Shkrob, I.A., Chmerisov, S.D., Marin, T.W., 2010. Photocatalytic Decomposition of Carboxylated Molecules on Light-Exposed Martian Regolith and its Relation to Methane Production on Mars. *Astrobiology* 10, 425-436.
- Shock, E.L., Schulte, M.D., 1998. Organic synthesis during fluid mixing in hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Planets* 103, 28513-28527.
- Simakov, M., Kuzicheva, E., Dodonova, N.Y., Antropov, A., 1997. Formation of oligopeptides on the surface of small bodies in solar system by cosmic radiation. *Advances in Space Research* 19, 1063-1066.

- Simoneit, B.R.T., 2004. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Advances in Space Research* 33, 88-94.
- Skok, J.R., Mustard, J.F., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., *et al.*, 2010. Silica deposits in the Nili Patera caldera on the Syrtis Major volcanic complex on Mars. *Nature Geoscience* 3, 838-841.
- Sleep, N.H., Zahnle, K., 1998. Refugia from asteroid impacts on early Mars and the early Earth. *Journal of Geophysical Research: Planets* 103, 28529-28544.
- Smith, D.E., Zuber, M.T., Frey, H.V., Garvin, J.B., *et al.*, 2001. Mars Orbiter Laser Altimeter: Experiment summary after the first year of global mapping of Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 106, 23689-23722.
- Smith, I.W., 2011. Laboratory astrochemistry: gas-phase processes. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 49, 29-66.
- Smith, M.R., Bandfield, J.L., 2012. Geology of quartz and hydrated silica-bearing deposits near Antoniadi Crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 117, E06007.
- Smith, P.H., Tamppari, L.K., Arvidson, R.E., Bass, D., *et al.*, 2009. H₂O at the Phoenix Landing Site. *Science* 325, 58-61.
- Solomon, S.C., Aharonson, O., Aurnou, J.M., Banerdt, W.B., *et al.*, 2005. New Perspectives on Ancient Mars. *Science* 307, 1214-1220.
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Ruff, S., Gellert, R., *et al.*, 2008. Detection of Silica-Rich Deposits on Mars. *Science* 320, 1063-1067.
- Squyres, S.W., Grotzinger, J.P., Arvidson, R.E., Bell, J.F., *et al.*, 2004. In Situ Evidence for an Ancient Aqueous Environment at Meridiani Planum, Mars. *Science* 306, 1709-1714.
- Stalport, F., 2007. Recherche d'indices de vie sur Mars : Détermination de signatures spécifiques de biominéraux et étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales martiennes. *Thèse de l'Université Paris Diderot*, http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/27/48/70/PDF/Manuscript_de_these_Fabien_Stalport.pdf.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., 2008. Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project. *Advances in Space Research* 42, 2014-2018.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., 2009. Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface radiation conditions. *Astrobiology* 9, 543-549.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Coll, P., Szopa, C., *et al.*, 2010. UVolution, a Photochemistry Experiment in Low Earth Orbit: Investigation of the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface UV Radiation Conditions. *Astrobiology* 10, 449-461.
- Steele, A., McCubbin, F., Benning, L., Siljeström, S., *et al.*, 2013. Organic Carbon Inventory of the Tissint Meteorite. *LPI Contributions* 1719, 2854.
- Steele, A., McCubbin, F.M., Fries, M., Kater, L., *et al.*, 2012. A Reduced Organic Carbon Component in Martian Basalts. *Science* 337, 212-215.
- Steininger, H., Goesmann, F., Goetz, W., 2012. Influence of magnesium perchlorate on the pyrolysis of organic compounds in Mars analogue soils. *Planetary and Space Science* 71, 9-17.

- Steininger, H., Goesmann, F., Goetz, W., 2013. Pyrolysis of Organic Material and Perchlorate, 44th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Stephany, R.W., de Bie, M.J.A., Drenth, W., 1974. A ^{13}C -NMR and IR study of isocyanides and some of their complexes. *Organic Magnetic Resonance* 6, 45-47.
- Stern, J.C., Steele, A., Brunner, A.E., Coll, P., *et al.*, 2013. Detection of Reduced Nitrogen Compounds at Rocknest Using the Sample Analysis at Mars (SAM) Instrument on the Mars Science Laboratory (MSL), 44th Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Stievano, L., Tielens, F., Lopes, I., Folliet, N., *et al.*, 2010. Density Functional Theory modeling and calculation of NMR parameters: An ab initio study of the polymorphs of bulk glycine. *Crystal Growth & Design* 10, 3657-3667.
- Stoffler, D., Horneck, G., Ott, S., Hornemann, U., *et al.*, 2007. Experimental evidence for the potential impact ejection of viable microorganisms from Mars and Mars-like planets. *Icarus* 186, 585-588.
- Stoker, C., Mancinelli, R., Tsay, F.D., Kim, S.S., *et al.*, 1989. Degradation of organic compounds under simulated martian conditions, Lunar and Planetary Institute.
- Stoker, C.R., Bullock, M.A., 1997. Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* 102, 10881-10888.
- Stopar, J.D., Jeffrey Taylor, G., Hamilton, V.E., Browning, L., 2006. Kinetic model of olivine dissolution and extent of aqueous alteration on mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 6136-6152.
- Sullivan, R., Banfield, D., Bell, J., Calvin, W., *et al.*, 2005. Aeolian processes at the Mars Exploration Rover Meridiani Planum landing site. *Nature* 236, 58-61.
- Summons, R., Albrecht, P., McDonald, G., Moldowan, J., 2008. Molecular Biosignatures. *Space Science Reviews*.
- Summons, R.E., Amend, J.P., Bish, D., Buick, R., *et al.*, 2011. Preservation of Martian Organic and Environmental Records: Final Report of the Mars Biosignature Working Group. *Astrobiology* 11, 157-181.
- Suo, Z., Avci, R., Schweitzer, M.H., Deloriman, M., 2007. Porphyrin as an ideal biomarker in the search for extraterrestrial life. *Astrobiology* 7, 605-615.
- Tadatake, S., Narazaki, A., Kawaguchi, Y., Niino, H., 2005. Photolysis of mellitic trianhydride in low temperature matrixes. *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu* 85, 1598.
- Tanaka, K.L., Robbins, S.J., Fortezzo, C.M., Skinner, J.A., *et al.*, 2013. The digital global geologic map of Mars: Chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history. *Planetary and Space Science*, sous presse.
- Taylor, G.J., Boynton, W., Brückner, J., Wänke, H., *et al.*, 2006. Bulk composition and early differentiation of Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 111, E03S10.
- ten Kate, I.L., 2010. Organics on Mars? *Astrobiology* 10, 589-603.
- ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Foing, B., *et al.*, 2006. The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science* 54, 296-302.

- ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Quinn, R., *et al.*, 2005. Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 1185-1193.
- Tian, F., Claire, M.W., Haqq-Misra, J.D., Smith, M., *et al.*, 2010. Photochemical and climate consequences of sulfur outgassing on early Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 295, 412-418.
- Tian, F., Toon, O.B., Pavlov, A.A., De Sterck, H., 2005. A Hydrogen-Rich Early Earth Atmosphere. *Science* 308, 1014-1017.
- Travis, B.J., Palguta, J., Schubert, G., 2012. A whole-moon thermal history model of Europa: Impact of hydrothermal circulation and salt transport. *Icarus* 218, 1006-1019.
- Trimble, V., 1997. Origin of the biologically important elements. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 27, 3-21.
- Tsai, C.S., 2006. Biomacromolecules: Introduction to structure, function and informatics. Wiley-Liss.
- Tsapin, A.I., Goldfeld, M.G., McDonald, G.D., Neelson, K.H., *et al.*, 2000. Iron(VI): Hypothetical candidate for the Martian oxidant. *Icarus* 147, 68-78.
- Uvdal, K., Bodö, P., Ihs, A., Liedberg, B., *et al.*, 1990. X-ray photoelectron and infrared spectroscopy of glycine adsorbed upon copper. *Journal of Colloid and Interface Science* 140, 207-216.
- Valley, J.W., Peck, W.H., King, E.M., Wilde, S.A., 2002. A cool early Earth. *Geology* 30, 351-354.
- Vaughan, P., Donohue, J., 1952. The structure of urea. Interatomic distances and resonance in urea and related compounds. *Acta Crystallographica* 5, 530-535.
- Veeco, 1999. WYKO Surface Profiler "Technical Reference Manual", 2.2.1. ed. Veeco Metrology Group.
- Villanueva, G.L., Mumma, M.J., Novak, R.E., Radeva, Y.L., *et al.*, 2013. A sensitive search for organics (CH₄, CH₃OH, H₂CO, C₂H₆, C₂H₂, C₂H₄), hydroperoxyl (HO₂), nitrogen compounds (N₂O, NH₃, HCN) and chlorine species (HCl, CH₃Cl) on Mars using ground-based high-resolution infrared spectroscopy. *Icarus* 223, 11-27.
- Vinogradoff, V., Fray, N., Duvernay, F., Briani, G., *et al.*, 2013. Importance of thermal reactivity for hexamethylenetetramine formation from simulated interstellar ices. *Astronomy and Astrophysics* 551, 128.
- Völker, T., 1960. Polymere Blausäure. *Angewandte Chemie* 72, 379-384.
- Wächtershäuser, G., 1990. Evolution of the first metabolic cycles. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 87, 200-204.
- Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research* 8, 125-131.
- Walsh, K.J., Morbidelli, A., Raymond, S., O'Brien, D., *et al.*, 2012. Populating the asteroid belt from two parent source regions due to the migration of giant planets - "The Grand Tack". *Meteoritics & Planetary Science* 47, 1941-1947.
- Wang, S.Y., 1976. Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids. Academic Press, New York.
- Wang, W., Yuan, H., Wang, X., Yu, Z., 2007. keV ion irradiation assisted prebiotic synthesis of oligopeptide in the solar system. *Advances in Space Research* 40, 1641-1645.

- Watters, T.R., McGovern, P.J., Irwin Iii, R.P., 2007. Hemispheres apart: The crustal dichotomy on Mars. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 621-652.
- Werner, S.C., 2009. The global Martian volcanic evolutionary history. *Icarus* 201, 44-68.
- Westall, F., de Wit, M.J., Dann, J., van der Gaast, S., *et al.*, 2001. Early Archean fossil bacteria and biofilms in hydrothermally-influenced sediments from the Barberton greenstone belt, South Africa. *Precambrian Research* 106, 93-116.
- Westall, F., Foucher, F., Cavalazzi, B., de Vries, S.T., *et al.*, 2011. Volcaniclastic habitats for early life on Earth and Mars: A case study from ~3.5Ga-old rocks from the Pilbara, Australia. *Planetary and Space Science* 59, 1093-1106.
- Whitehouse, M.J., Myers, J.S., Fedo, C.M., 2009. The Akilia Controversy: field, structural and geochronological evidence questions interpretations of > 3.8 Ga life in SW Greenland. *Journal of the Geological Society* 166, 335-348.
- Whitman, W.B., Coleman, D.C., Wiebe, W.J., 1998. Prokaryotes: The unseen majority. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 95, 6578-6583.
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4-Gyr ago. *Nature* 409, 175-178.
- Williams, D.M., Kasting, J.F., Wade, R.A., 1997. Habitable moons around extrasolar giant planets. *Nature* 385, 234-236.
- Wordsworth, R., 2012. Transient conditions for biogenesis on low-mass exoplanets with escaping hydrogen atmospheres. *Icarus* 219, 267-273.
- Wordsworth, R., Forget, F., Millour, E., Head, J.W., *et al.*, 2013. Global modelling of the early martian climate under a denser CO₂ atmosphere: Water cycle and ice evolution. *Icarus* 222, 1-19.
- Yanagawa, H., Kobayashi, K., 1992. An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 22, 147-159.
- Yen, A.S., 1999. Ultraviolet Radiation-induced Alteration of Martian Surface Materials, The Fifth International Conference on Mars, Pasadena, California.
- Yen, A.S., Kim, S.S., Hecht, M.H., Frant, M.S., *et al.*, 2000. Evidence that the reactivity of the Martian soil is due to superoxide ions. *Science* 289, 1909-1912.
- Yen, A.S., Mittlefehldt, D.W., McLennan, S.M., Gellert, R., *et al.*, 2006. Nickel on Mars: Constraints on meteoritic material at the surface. *Journal of Geophysical Research* 111.
- Yen, A.S., Morris, R.V., Clark, B.C., Gellert, R., *et al.*, 2008. Hydrothermal processes at Gusev Crater: An evaluation of Paso Robles class soils. *Journal of Geophysical Research: Planets* 113, E06S10.
- Zahnle, K., Freedman, R.S., Catling, D.C., 2011. Is there methane on Mars? *Icarus* 212, 493-503.
- Zahnle, K., Sleep, N., 2006. Impacts and the Early Evolution of Life, Comets and the Origin and Evolution of Life. Springer Berlin Heidelberg, pp. 207-251.
- Zent, A.P., 1998. On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *Journal of Geophysical Research* 103, 31491-31498.

- Zent, A.P., Ichimura, A.S., Quinn, R. C., Harding, H.K., 2008. The formation and stability of the superoxide radical (O_2^-) on rock-forming minerals: Band gaps, hydroxylation state, and implications for Mars oxidant chemistry. *Journal of Geophysical Research* 113, E09001.
- Zent, A.P., McKay, C.P., 1994. The chemical reactivity of the Martian soil and implications for future missions. *Icarus* 108, 146-157.
- Zolotov, M., Shock, E., 1999. Abiotic synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 104, 14033-14049.
- Zolotov, M.Y., Shock, E.L., 2000. An abiotic origin for hydrocarbons in the Allan Hills 84001 martian meteorite through cooling of magmatic and impact-generated gases. *Meteoritics & Planetary Science* 35, 629-638.

Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars : Simulation en laboratoire de processus d'évolution de molécules organiques à la surface de Mars

Comprendre l'évolution de la matière organique sur Mars est un enjeu majeur pour interpréter les analyses passées, présentes, et conduire les analyses futures des sondes d'exploration *in situ* destinées à déterminer si Mars a pu réunir des conditions favorables à l'émergence de la vie. Depuis la planète Mars primitive jusqu'à aujourd'hui, des molécules organiques ont pu être produites par de multiples voies de formation (abiotiques, prébiotiques, voire biologiques) ou apportées sur Mars via le flux météoritique incident. Mais depuis 3 milliards d'années, suite à la perte du champ magnétique de la planète puis d'une grande partie de son atmosphère, le rayonnement ultraviolet, la présence d'oxydants, les particules solaires et les rayons cosmiques peuvent générer des processus physico-chimiques faisant évoluer les molécules organiques à la surface de Mars. Dans ce contexte, quelle est l'évolution des potentielles molécules organiques présentes en surface ?

Ce travail présente l'investigation en laboratoire des impacts qualitatif et quantitatif du rayonnement UV et des processus d'oxydation - représentatifs de la surface de Mars - sur une sélection de molécules organiques. L'optimisation du dispositif de simulation MOMIE (pour *Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution*) et la mise en place d'un protocole d'analyse adapté ont permis de déterminer la nature des produits d'évolution (solide ou gazeux) et les paramètres cinétiques (temps de vie extrapolés à la surface de Mars, rendements quantiques) de chaque molécule. Les résultats obtenus indiquent que l'exposition de certaines molécules organiques au rayonnement UV conduit à court terme à la formation de résidus solides, probablement de nature macromoléculaire, pouvant contribuer à une stabilité sur le long terme. D'autre part, l'étude de l'évolution de molécules en interaction chimique avec une argile présente à la surface de Mars, la nontronite, a permis de mettre en évidence pour certaines molécules un effet protecteur marqué vis-à-vis du rayonnement UV, mais pas d'effet catalytique des processus d'altération, et pour d'autres une réactivité particulière avec un possible effet catalytique. Enfin, les paramètres cinétiques déterminés pour chacune des molécules étudiées fournissent des données d'entrée essentielles pour la modélisation numérique spatiale du réservoir actuel de molécules organiques sur Mars.

Mots clés : Mars, molécules organiques, simulation en laboratoire, rayonnement ultraviolet, nontronite

Search for clues of life or habitability on Mars: Laboratory simulation of the evolution of organic molecules at the surface of Mars

Understanding the chemical evolution of organic molecules at the surface of Mars is of major interest in order to drive and discuss past, present and future *in situ* analyses aiming to determine if Mars had ever seen life's emergence. Through Mars' history, organic molecules could have been produced by multiple pathways (either abiotic, prebiotic or biological) or delivered by the meteoritic incoming flow. But after Mars lost its magnetic field and then the main part of its atmosphere, ultraviolet radiation, oxidants, solar particles and cosmic rays, can generate physico-chemical processes that may affect organic molecules. What is the evolution of organic molecules potentially present at the surface?

This thesis brings some answers to this question by performing laboratory investigations dedicated to monitor qualitative and quantitative evolutions of selected organic molecules under simulated Martian surface ultraviolet light, mean temperature and pressure. Optimization of the MOMIE (for *Mars Organic Molecule Irradiation and Evolution*) simulation setup along with an appropriate analysis protocol were used to determine the nature of the evolution products (solid or gaseous) and the kinetic parameters (extrapolated half-life at Mars, quantum yields) of each molecule. The results show that when exposed to UV radiation, specific organic molecules lead to the formation of solid residues, probably of macromolecular nature, which could reach long term stability. On the other hand, the study of the evolution of molecules in presence of nontronite, a clay mineral present at the surface of Mars, highlights a strong protective effect of the clay reducing dissociation rates for some molecules, whereas a possible catalytic effect is tentatively observed for one studied molecule. Finally, the kinetic parameters determined for each of the studied molecules provide essential inputs for numerical modeling of Mars' current reservoir of organic molecules.

Keywords: Mars, organic molecules, laboratory simulation, ultraviolet radiation, nontronite clay mineral